



(51) 国際特許分類 C07D 493/04, C08L 23/00, C08K 5/15	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO99/18108</b>
		(43) 国際公開日 1999年4月15日(15.04.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03046		
(22) 国際出願日 1998年7月7日(07.07.98)		
(30) 優先権データ 特願平9/287924 特願平10/71362 特願平10/90173	1997年10月3日(03.10.97) 1998年3月4日(04.03.98) 1998年4月2日(02.04.98)	JP JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本理化株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒612-8224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 Kyoto, (JP)		野本春朝(NOMOTO, Harutomo)[JP/JP] 〒613-0901 京都府京都市伏見区淀桶爪町366-1番地 安井マンションB101号 Kyoto, (JP) 水谷利洋(MIZUTANI, Toshihiro)[JP/JP] 〒631-0805 奈良県奈良市右京2丁目2 平城第二団地63-302号 Nara, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小林稔明(KOBAYASHI, Toshiaki)[JP/JP] 〒631-0806 奈良県奈良市朱雀5丁目11の16 Nara, (JP) 石川雅英(ISHIKAWA, Masahide)[JP/JP] 〒611-0002 京都府宇治市木幡御藏山39番地の989 Kyoto, (JP)		(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GW, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
		添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: DIACETAL COMPOSITION, PROCESS FOR THE PREPARATION OF THE SAME, NUCLEATING AGENT FOR POLYOLEFINS CONTAINING THE SAME, POLYOLEFIN RESIN COMPOSITIONS, AND MOLDINGS

(54)発明の名称 ジアセタール組成物、その製法、該組成物を含むポリオレフィン用核剤、ポリオレフィン樹脂組成物及び成形体

(57) Abstract

A granular or powdery diacetal composition comprising (a) at least one diacetal selected from among 1,3:2,4-O-dibenzylidene-D-sorbitol, nucleus-substituted derivatives thereof, and so on, and (b) at least one binder selected from the group consisting of neutral and weakly acidic monovalent organic acids; neutral and weakly acidic polyvalent organic acids; partial salts, sulfate ester salts, sulfonate salts, phosphate ester salts, phosphate esters and phosphite esters of neutral and weakly acidic polyvalent organic acids; and aluminum salts of neutral and weakly acidic monovalent organic acids, with the binder being uniformly distributed both on the surfaces of the particles of the composition and in the particles thereof; a process for the preparation of the composition; a nucleating agent for polyolefin resins containing the composition; and resin compositions comprising the nucleating agent and polyolefin resins and moldings made from the resin compositions.

本発明は、

(a) 1, 3:2, 4-O-ジベンジリデン-D-ソルビトール及びその核置換体等のジアセタールの少なくとも1種及び  
 (b) 中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル及び中性ないし弱酸性の一価有機酸のアルミニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のバインダー

を含む粒状ないし粉状ジアセタール組成物であって、該バインダーが、該粒状ないし粉末状ジアセタール組成物の粒子の表面及び内部に均一に分布している組成物；該組成物の製造法；該組成物を含むポリオレフィン樹脂用核剤；該核剤とポリオレフィン樹脂とを含む樹脂組成物及びポリオレフィン樹脂成形体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FIR フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴア	TJ タジキスタン
BF ブルガニア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明細書

ジアセタール組成物、その製法、該組成物を含むポリオレフィン用核剤、ポリオレフィン樹脂組成物及び成形体

5

技術分野

本発明は、ジアセタール組成物に関する。本発明は、より詳しくはジアセタール粉末及び融点降下剤として働く有機酸及びその誘導体の少なくとも1種を含むバインダーを含み、該バインダーがジアセタール粒子中に均一分散している粉末の形態にあるジアセタール組成物、又は、造粒物の形態にあるジアセタール組成物、並びに、その製法に関する。

また、本発明は、該粉末状ジアセタール組成物又は上記造粒物の形態にあるジアセタール組成物を含有してなるポリオレフィン樹脂用核剤、該核剤及びポリオレフィン樹脂から得られるポリオレフィン樹脂組成物及び成形体、並びに該ポリオレフィン樹脂組成物の成形加工方法にも関する。

20

背景技術

ジベンジリデンソルビトール及びその核置換体に代表

されるジアセタールは、ポリオレフィン樹脂用の核剤や各種流動体のゲル化剤等として広く使用されている。これらの特性を発現させるためには、該ジアセタールを、溶融ポリオレフィン樹脂や流動体に一度溶解又は分子分散させる必要がある。  
5

ところが、これらジアセタールの粉末粒子は強い自己凝集性を持ち、又、融点が高いために、均一に溶解又は分散させることは工業的に容易ではない。このため、上記溶解性や分散性を改善するための対策が必要であった。

10 ジアセタールの溶解性や分散性を改善する方法としては、ジアセタールをその融点以上或いは溶融温度以上の高温下で処理する方法が知られている。しかしながら、ジアセタールを高温で長時間処理すると、ジアセタールの熱分解や着色などの問題を引き起こすため十分な性能  
15 が發揮できず、機能的に問題であり、又、省エネルギー面からも問題である。

また、特開平6-145431号では、ジアセタールを微粒子化してその分散性を向上させて溶解し易くする方法が提案されている。しかしながら、ジアセタール固体を微粒子化する方法は、粉塵爆発、粉塵の吸い込みによる人体への影響などの作業環境の悪化、貯蔵時の再凝集、流動性の低下・移送性（配管を通じてジアセタール  
20

粉末を移送する際の容易さ) の低下等の作業性の低下を招き、工業的に重要な問題を引き起こす。又、該技術は、粒度分布を單一分散に近くするものであり、高価な特別な粉碎装置を必要とする。

5 また、ジアセタールに有機カルボン酸を併用することにより、ジアセタールとポリオレフィン樹脂との相溶性を高める方法が知られている(日本国特開昭51-122150号、日本国特公昭64-413号、日本国特開昭60-101131号)。

10 上記日本国特開昭51-122150号に記載の方法によると、ジベンジリデンソルビトールと有機カルボン酸を直接ポリオレフィン樹脂に別々に添加することにより、樹脂への相溶性を高めている。しかし、この方法では、ジベンジリデンソルビトール固有の融点が高いまま15 低下しないので、樹脂中に未溶解のジベンジリデンソルビトールが白色のヅツとして残るという問題を解決するには不十分である。

上記日本国特公昭64-413号又は日本国特開昭60-101131号に記載の方法によると、いずれも20 ジベンジリデンソルビトールの粉末表面を予め高級脂肪酸又はテレフタル酸で被覆し、被覆物をポリオレフィン樹脂に添加している。この方法は、被覆されていないジ

ベンジリデンソルビトール類を直接ポリオレフィン樹脂に配合する方法に比較して、溶融樹脂との相溶性が高められる。しかし、これらの技術によっても、未溶解の白色のブツが残り、満足できるものではない。従って、透明性の改質効果が不十分であり、製品の外観から見た商品価値を損なう。この現象は、単に有機溶媒を用いてジアセタール粒子表面に高級脂肪酸を表面コーティングする場合も同様である。

更に、従来の成形温度よりも低い温度での成形（以下「低温成形」という）を可能にする成形性の改良されたポリオレフィン樹脂用の透明化核剤として、脂肪族カルボン酸アミド及び／又は芳香族カルボン酸アミドをジベンジリデンソルビトール類に混和し、又はジベンジリデンソルビトール類の粉末の粒子表面を被覆してなる核剤が提案されている（日本国特開平8-245843号）。しかしながら、当該混和する方法では、溶媒の除去の際に固いゲルを形成するため工業化は極めて困難であり、製法が明示されておらず、実用性に乏しい。また、上記被覆する方法では、脂肪族カルボン酸アミド及び／又は芳香族カルボン酸アミドという被覆剤の量が多い割には、ジアセタールの十分な融点降下が得られず、また、当該アミド化合物はポリオレフィン成形体からブリードする

性質があるので、該被覆剤が多いと、該被覆剤で被覆されたジアセタールとポリオレフィン樹脂から得られるポリオレフィン樹脂成型物のヒートシール強度が低下する等の問題があり、実用性において、尚、不十分であり、  
5 改善の余地が認められる。

### 発明の開示

本発明は、ジアセタールの各種溶融樹脂や各種の液体への溶解性・分散性を飛躍的に改善しながら、その流動性、移送性（ジアセタールを配管を通して移送する場合に粉体粒子間の摩擦が少なく、移送が容易であること）を改善させると共に、粉塵の発生及び配管、ホッパー等の器壁への付着性を抑制する方法を提供することを目的の一つとする。

15 更に、本発明の他の目的は、ポリオレフィン樹脂の核剤機能を低温成形で容易に發揮せることにある。

本発明者らは、かかる目的を達成するために銳意検討した結果、溶媒で膨潤させた又は極性有機溶媒に溶解させたジアセタールに特定の化合物を、均一分散させた後に、乾燥及び粒状化又は粉末化することにより、下記のような使用上の利点が得られることを見出した。

(1) ジアセタールの融点が効果的に大幅に降下する。

(2) ジアセタール粉末粒子中に該特定の化合物を均一分散させてなるジアセタール組成物は、その形状の如何を問わず、溶融樹脂や各種液体への溶解性・分散性及び溶解速度が飛躍的に改善される。

5 (3) 該特定の化合物のバインダー効果（即ち、粒子の集合や凝集を促進する効果）により、ジアセタール組成物の嵩密度を $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上で任意に調整でき、そのため、ジアセタール粉末の流動性・移送性を向上し、粉塵の発生を抑制し、機器配管、ホッパー等の器壁への  
10 付着性を抑制することができる。

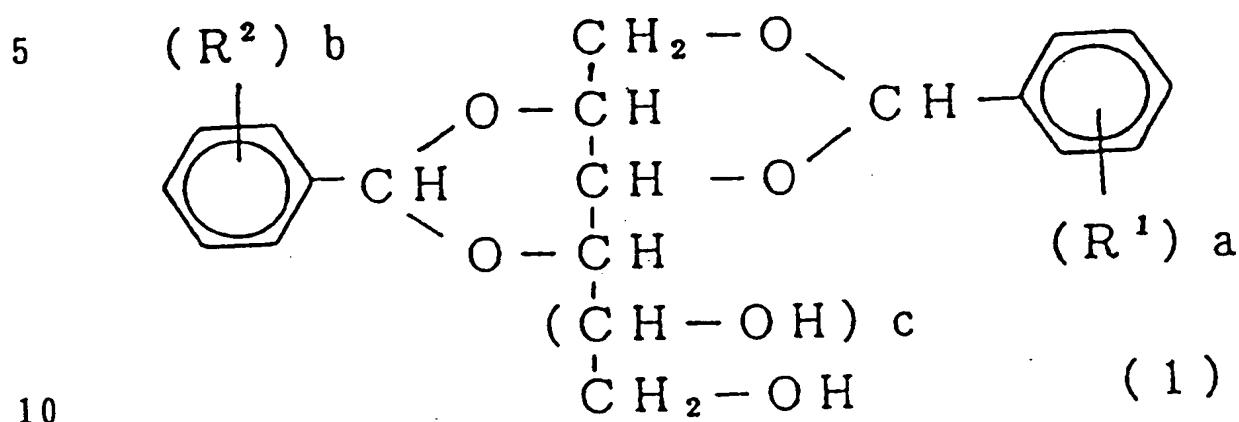
(4) ポリオレフィン樹脂のペレット成形時に核剤の昇華による押し出しダイスの汚れ及び成形体の汚れを生ずることなく、当該ジアセタール核剤が極めて容易にその本来有する核剤特性を發揮する。

15 一般に、ジアセタール組成物の見かけ密度を上昇させると粉体流動性は向上するが、溶解速度が低下する。反対に、見かけ密度を低下させると溶解速度は向上するが、粉体流動性が低下する。本発明者らは、ジアセタール組成物の融点を劇的に低下させることに成功し、これにより、見かけ密度を大きくして粉体流動性の向上と溶解速度の向上とを同時に解決したのである。

本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであ

る。

本発明は、(a)一般式(1)



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表す。a及びbは、夫々1～5の整数を示す。cは0又は1を示す。aが2である場合、2つの $R^1$ は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していても良く、又、bが2である場合、2つの $R^2$ は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していても良い。]

(b) 中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分塩、強酸性の有機酸の塩（特に、硫酸エステル塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩）、リン酸エステル、亜リン酸エステル及び中性ないし弱酸性の一価有機酸のアルミニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むバインダー

を含む粒状又は粉末状ジアセタール組成物であって、該バインダーが粒状又は粉末状ジアセタール組成物の粒子中に均一に分散している組成物を提供するものである。

上記有機酸は、分子内に炭素-炭素結合以外の他の結合（例えば、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合等）や官能基（例えば、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、複素環基、カルボニル基等）が、一つ又はそれ以上存在しても良い。更に、中性ないし弱酸性の2価以上の有機酸（即ち、分子内に1価の酸基を2個以上有する有機酸）においては、その一部の酸部分がアルカリ金属（リチウム、カリウム、ナトリウム等）やアルカリ土類金属（カルシウム等）、アミン（トリエチルアミン、トリメチルアミン等のトリ（C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル）アミン等）、アンモニウム等との塩を形成していてもよい。強酸性の有機酸は、通常、塩の形態で（即

ち、中性ないし弱酸性ないし弱塩基性の塩として) 使用する。また、上記アルミニウム塩は、1、2又は3分子の一価有機酸とアルミニウム1原子とが塩形成したものである。

5 上記本発明のジアセタール組成物の形態は、一般に粉末状ないし粒状であり、特に、平均粒子直径が3～2000 μmである粉末の形態にあるか、又は、造粒物ないし円柱状等の成形物等の形態にあるのが好ましい。

本発明は、本発明のジアセタール組成物の融点が、①組成物調製時のジアセタールの膨潤度合いが大きいほど低下し、②ジアセタールの粒子の単純な被覆に比べて飛躍的に低下し、③特定の化合物を適用することにより、格段に低下するという予想外の事実の発見に基づいてなされたものである。当該膨潤度合いは、後で詳述する溶媒中の加熱混合の度合いに依存しており、特に後述するように、極性有機溶媒の共存下での加熱混合により促進される。

本発明のジアセタール組成物は、後述するように、溶媒(例えば、アルコール、水等)で十分に膨潤したジアセタールと上記バインダーとを均一混合し、得られる膨潤ジアセタール組成物を乾燥しながら粉末化又は粒状化することにより得られるものである。

固体のジアセタールは、ジアセタールの纖維状結晶が多数集合して構成されている。一方、水又は有機溶媒等の溶媒で膨潤したジアセタールにおいては、固体状態で集合していた多数の纖維状結晶間に溶媒が浸入し、纖維状結晶がほぐれて、その集合状態が疎となっており、見かけの体積が増大している。このような膨潤したジアセタールと上記バインダーとを均一混合すると、バインダーはジアセタールの纖維状結晶間に浸透して均一に分子分散する。

次いで、該均一分散物を乾燥させながら造粒する、該均一分散物を乾燥させた後に乾燥物を粉碎する、乾燥物を粉碎して得られる粉末を造粒する、該造粒物を粉碎する等の方法により粉状化又は粒状化すると、該バインダーがジアセタール纖維状結晶間に均一に分散している組成物（以下、単に「ジアセタール組成物」という）が得られる。

その結果、本発明の粒状又は粉末状のジアセタール組成物においては、上記バインダーが、ジアセタール粒子の表面のみならず、ジアセタール粒子の内部にも均一に分布している。即ち、該バインダーがジアセタール粒子を構成するジアセタール纖維状結晶間に均一に分布している。

この点で、本発明は、ジアセタール粒子を溶媒で膨潤させることなく単にカルボン酸アミドと混和することにより、又は、ジアセタール粒子表面をカルボン酸アミドで被覆することにより得られる前記日本国特開平8-2  
5 45843号のジアセタールとは、バインダーの濃度分布及びジアセタールの融点降低の程度において、根本的に異なっている。

また、本発明は、上記ジアセタール組成物の製造法を提供するものもある。

10 更に、本発明は、上記ジアセタール組成物を含有する、ポリオレフィン樹脂用の核剤を提供するものもある。

また、本発明は、該核剤及びポリオレフィン樹脂から得られるポリオレフィン樹脂組成物ないしペレット、並びに該ポリオレフィン樹脂組成物を成形してなる成形体  
15 を提供するものである。

更に、本発明は、上記ポリオレフィン樹脂組成物の成形方法を提供するものもある。

本発明の一つの実施形態によれば、(a)R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が同一又は異なって、それぞれ水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、a及びbがそれぞれ1~5の整数を示し、cが0又は1を

示す上記一般式(1)で表される少なくとも1種のジアセタールと、(b)少なくとも1種の有機酸を必須成分とするバインダーとからなる粉末状均一分散ジアセタール組成物(即ち、上記バインダーがジアセタール中に均一に分散している組成物)であって、その粒子直径の平均値が3～500μmであることを特徴とする粉末状均一分散ジアセタール組成物が提供される。

上記実施態様において、該有機酸は、ジアセタール90重量部に対し、有機酸を10重量部均一分散させたとき、ジアセタールの融点を7℃以上降下させ得る化合物であるのが好ましい。

上記実施形態の好ましい態様においては、該組成物の嵩密度は、0.2～0.9g/cm<sup>3</sup>である。また、上記有機酸の酸価が60～1200mgKOH/gであるのが好ましい。

上記実施形態では、上記ジアセタール組成物を含有してなるポリオレフィン樹脂用核剤も提供される。

以下、本発明を詳細に説明する。

### ジアセタール

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表される炭

素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等が例示され、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等が例示される。

5 炭素数 1 ~ 4 のアルコキカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル及びイソプロポキシカルボニル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が例示される。

10 a 及び b は、それぞれ、1 ~ 5 の整数であり、好ましくは 1、2 又は 3 である。c は、好ましくは 1 である。R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> で表される置換基の置換位置は、特に限定されるものではないが、a 及び b が 1 の場合は、o-、m- 又は p- 位であり、a 及び b が 2 の場合は、2, 4- 位、3, 4- 位、3, 5- 位等を例示でき、a 及び b が 15 3 の場合は、2, 4, 5- 位、3, 4, 5- 位等を例示できる。

これら一般式（1）で表されるジアセタールは、いずれも公知であるか、又は日本国特公昭 48-43748 号、特開昭 53-5165 号、特開昭 57-18528 号、特開平 2-231488 号等の公知方法に従って容易に製造できる。

一般式(1)で表されるジアセタールの代表例としては、次のものを例示できる。

1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール、

5 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (m - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (m - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

10 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (m - イソプロピルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (m - n - プロピルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (m - n - ブチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

15 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

20 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - イソプロピルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - n - プロピルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( p - n - プチルベンジ  
リデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 3 - ジメチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

5 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 4 - ジメチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 5 - ジメチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

10 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 4 - ジメチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 5 - ジメチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 3 - ジエチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

15 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 4 - ジエチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 2, 5 - ジエチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 4 - ジエチルベン  
20 ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ( 3, 5 - ジエチルベン  
ジリデン ) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2, 4, 5 - トリメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3, 4, 5 - トリメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

5 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (2, 4, 5 - トリエチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3, 4, 5 - トリエチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

10 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルオキシカルボニルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - エチルオキシカルボニルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - イソプロピルオキシカルボニルベンジリデン) - D - ソルビトール、

15 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (o - n - プロピルオキシカルボニルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (o - n - ブチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

20 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (o - クロロベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - クロロベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 : 2, 4 - ビス - O - [ (5, 6, 7, 8, -  
テトラヒドロ - 1 - ナフタレン) - 1 - メチレン] - D  
- ソルビトール、 1, 3 : 2, 4 - ビス - O - [ (5,  
6, 7, 8, - テトラヒドロ - 2 - ナフタレン) - 1 -  
5 メチレン] - D - ソルビトール、

1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - p - メチル  
ベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - p - メチルベンジリデン - 2, 4 - O -  
ベンジリデン - D - ソルビトール、

10 1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - p - エチル  
ベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - p - エチルベンジリデン - 2, 4 - O -  
ベンジリデン - D - ソルビトール、

15 1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - p - クロル  
ベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - p - クロルベンジリデン - 2, 4 - O -  
ベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - (2, 4 -  
ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

20 1, 3 - O - (2, 4 - ジメチルベンジリデン) - 2,  
4 - O - ベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - ベンジリデン - 2, 4 - O - (3, 4 -

ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール、

1, 3 - O - (3, 4 - ジメチルベンジリデン) - 2,

4 - O - ベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - p - メチル - ベンジリデン - 2, 4 - O

5 - p - エチルベンジリデンソルビトール、

1, 3 - p - エチル - ベンジリデン - 2, 4 - p - メ  
チルベンジリデン - D - ソルビトール、

1, 3 - O - p - メチル - ベンジリデン - 2, 4 - O  
- p - クロルベンジリデン - D - ソルビトール、

10 1, 3 - O - p - クロル - ベンジリデン - 2, 4 - O  
- p - メチルベンジリデン - D - ソルビトール

これらは、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせて  
使用される。

上記ジアセタールの結晶形態は、本発明の効果が得ら  
れる限り限定されず、六方晶、单斜晶、立方晶等の任意  
の結晶形が使用できる。これらの結晶も公知であるか又  
は公知の方法に従い製造できる。

本発明で使用する原料ジアセタールは、一般式(1)  
で表される 1, 3 : 2, 4 - 体の純度が 100% のもの  
20 であってもよいが、若干不純物を含むものであってもか  
まわない。一般に、原料ジアセタールは、一般式(1)  
で表される 1, 3 : 2, 4 - 体の純度が 90 重量% 以上、

好ましくは9.5重量%以上、特に好ましくは9.7重量%以上であればよい。

一般式(1)で表されるジアセタールの合成のための反応原料であるD-ソルビトール等の5価又は6価の多  
5価アルコールと置換基を有していてもよい芳香族アルデヒド(特に、置換基を有していてもよいベンズアルデヒド)との縮合反応により生成するアセタール化合物としては、一般式(1)で表される1,3:2,4-ジアセタールに加えて、それ以外のアセタール化合物(副生物)、  
10 例えば、1,2-体、3,4-体、2,4-体、1,3-体等のモノアセタール、1,3:2,4:5,6-体、1,2:3,4:5,6-体等のトリアセタール及び1,2:3,4-体等のジアセタール異性体が挙げられる。  
本発明のジアセタール組成物においては、一般式(1)  
15 で表されるジアセタール以外に、これら不純物であるモノアセタール、トリアセタール及びジアセタール異性体の少なくとも1種を含んでいてもよく、その場合、該不純物の合計量が、アセタール総量(一般式(1)で表される1,3:2,4-ジアセタール、モノアセタール、  
20 トリアセタール及びジアセタール異性体の合計量)に対して、10重量%以下、特に0.05~1.0重量%、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.1~3

重量%以下の量で存在することは特に問題はなく、本発明のジアセタール組成物の低融点化の目的からは、むしろ好ましい。但し、10重量%以上となると、核剤特性が低下する傾向がある。

5

### バインダー

本発明のバインダーとしては、中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分塩が例示でき、更に、強酸性の有機酸の塩、例えば、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エ斯特ル塩、更には、リン酸エ斯特ル、亜リン酸エ斯特ル、中性ないし弱酸性の一価有機酸のアルミニウム塩も例示できる。これらは、1種単独でも使用できるし、2種以上を併用することもできる。

本発明に係るバインダーは、後述する製法に従い、膨潤したジアセタール中に均一分散させることにより、ジアセタールの融点を効率よく降下させ、また、粉体の嵩密度を上昇させる。これら二つの効果により、溶融樹脂や各種液体への溶解性や分散性を大幅に向上去き、同時に、粉末状又は造粒物ないし成形物の形態にあるジアセタール組成物の流動性、移送性を向上し、粉塵の発生を抑制し、配管、ホッパー等の器壁への付着性を抑制する。

また、既述のように、本発明に係るジアセタール組成物の融点は、当該ジアセタール組成物を構成するジアセタール自体の融点よりも格段に低くなっており、本発明ジアセタール組成物をポリオレフィン樹脂に添加して成形する場合、本発明ジアセタール組成物の融点近傍で、溶融ポリオレフィンに溶解又は分散できるので、該溶融ポリオレフィン樹脂から得られるポリオレフィン樹脂ペレットの製造は、本発明ジアセタール組成物の融点近傍の温度に樹脂温度を設定して混合し、冷却してカッティングする方法が可能となる。従って、従来より格段に低温での押し出し成形が可能になり、その結果、核剤を微細化する必要もなくなる。また、押し出し成形温度の低下に伴い、核剤の昇華性も消失するので、核剤特性が極めて容易に發揮され、ポリオレフィン樹脂ペレットの生産性が向上する。

更に、同じ理由により、樹脂粉末、本発明のジアセタール組成物及び必要に応じて他の樹脂添加剤を含む樹脂粉末組成物を、ポリオレフィン樹脂ペレットにすることなく、そのまま、射出成形や押し出し成形等に供することができる。この時、低温成形が可能になるばかりでなく、ジアセタールの昇華に基づく金型の汚れやシート等の成形体の汚れが抑制される。

バインダーの配合量としては、一般式（1）で表されるジアセタール100重量部に対し、0.01～100重量部が例示され、好ましくは0.1～70重量部、更に好ましくは0.2～25重量部である。0.01重量部未満では融点降下の効果が得られにくく、更にバインダー効果も得られにくい。一方、100重量部を越えて配合してもその融点降下の効果及びバインダー効果に特別の優位性は認められにくいし、核剤として用いる場合、樹脂の透明性を阻害する要因ともなり得る。また、後述するように、ヒドロキシカルボン酸をバインダーとして使用する場合は、きわめて少量でも、ジアセタール組成物の融点が、ジアセタールそのものの融点に比し、顕著に降下する。

上記バインダーのうちでも、特に、本発明に従い、一般式（1）で表されるジアセタール90重量部にバインダー10重量部を均一分散させて本発明のジアセタール組成物を得た場合に、得られるジアセタール組成物の融点が、当該ジアセタール組成物を構成するジアセタールの融点よりも7℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上、更に好ましくは90℃以上降下させることができるバインダーが推奨される。また、バインダー自体の融点及び／又は軟化点は、これを均一分散

させるジアセタールの融点以下であることが推奨される。上記バインダーは、単独で使用しても良く、また、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

融点降下の観点からは、酸価が60～1200mgKOH/g程度の有機酸、特にモノ又はポリカルボン酸が好ましく、特に80～1000mgKOH/g程度である有機酸、特にモノ又はポリカルボン酸がより好ましい。60mgKOH/g以上の酸価を有する有機酸では、融点降下の効果がより得られやすい。1200mgKOH/gを超える場合、通常、それに伴って融点降下が大きくなることはない。

特に、本発明で使用する好ましいバインダーとしては、

- (1)モノカルボン酸、
- (2)ポリカルボン酸、
- 15 (3)ポリカルボン酸の部分塩、

等の中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分塩が例示でき、

また、リン酸又は亜リン酸のエステル、例えば、

- 20 (4)炭素数1～30の一価脂肪族アルコール及び炭素数2～30の多価脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種とリン酸とのエステル、

(5)炭素数1～30の一価脂肪族アルコール及び炭素数2～30の多価脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種と亜リン酸とのエステル、

5 (6)炭素6～30の一価芳香族アルコール及び炭素数6～30の多価芳香族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種とリン酸とのエステル、

(7)炭素数6～30の一価芳香族アルコール及び炭素数6～30の多価芳香族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種と亜リン酸とのエステルが使用できる。

10 更に、

(8)タウリン等の、スルホン酸の中性ないし弱塩基性ないし弱酸性の塩も使用できる。

更には、強酸性の有機酸の塩として、例えば、硫酸エ

ステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩も使用でき、

15 特に、

(9)炭素数4～30のアルカンスルホン酸塩又は炭素数4～30のアルケンスルホン酸塩、

(10)(C1～C30アルキル)ベンゼンスルホン酸塩

(11)(C1～C30アルキル)ナフタレンスルホン酸

20 塩、

(12)炭素数4～30の飽和脂肪族アルコールの硫酸エ

ステル塩又は炭素数4～30の不飽和結合を1～3個有

する不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、

(13)エチレンオキシドが1～10モル付加した炭素数4～30の飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩又はエチレンオキシドが1～10モル付加した炭素数4～35の不飽和結合を1～3個有する不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩

(14)エステルのアルコール残基がC2～C16のアルキル基、シクロヘキシル基、又はC1～C5アルキル基置換シクロヘキシル基であるスルホコハク酸ジエ斯特爾  
10 塩、

(15)エステルのアルコール残基が、炭素数4～30のアルキル基又は不飽和結合を1～3個有する炭素数4～30の不飽和炭化水素基であるリン酸エ斯特爾塩、又は水酸基を4～12個有する炭素数5～12の多価アルコ  
15 ールとリン酸とのエ斯特爾の塩、

(16)炭素数6～30の $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又は炭素数6～30の $\alpha$ -スルホ脂肪酸のC1～C10アルキルエ  
ステル塩

が例示できる。また、

20 (17)モノ、ジ又はトリ(C6～C30脂肪酸)アルミニウム塩  
も使用できる。

これらは、単独でも又は2種以上を組み合わせても使用することができる。また、これら有機酸に不斉炭素がある場合は、D-体、L-体、ラセミ体のいずれも使用できる。

5 これらのうちでも、中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分塩、例えば、

(1)モノカルボン酸、

(2)ポリカルボン酸、

10 (3)ポリカルボン酸の部分塩、

硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、例えば、

(9)炭素数4～30のアルカンスルホン酸塩又は炭素数4～30のアルケンスルホン酸塩、

15 (10)(C1～C30アルキル)ベンゼンスルホン酸塩

(11)(C1～C30アルキル)ナフタレンスルホン酸塩、

(12)炭素数4～30の飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩又は炭素数4～30の不飽和結合を1～3個有する不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩

20 (13)エチレンオキシドが1～10モル付加した炭素数4～30の飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩又は

エチレンオキシドが1～10モル付加した炭素数4～30の不飽和結合を1～3個有する不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩

(14)エステルのアルコール残基がC2-C16のアルキル基、シクロヘキシリル基、又はC1-C5アルキル基置換シクロヘキシリル基であるスルホコハク酸ジエ斯特塩、

(15)エステルのアルコール残基が炭素数4～30のアルキル基又は不飽和結合を1～3個有する炭素数4～30の不飽和炭化水素基であるリン酸エ斯特塩、又は水酸基を4～12個有する炭素数5～12の多価アルコールとリン酸とのエ斯特の塩

(16)炭素数6～30の $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又は炭素数6～30の $\alpha$ -スルホ脂肪酸のC1-C5アルキルエ斯特塩

を好ましいものとして例示することができる。また、

(17)モノ、ジ又はトリ(C6-C30脂肪酸)アルミニウム塩も好ましく使用できる。

本発明で使用する上記有機酸又はその誘導体は、分子内に炭素-炭素結合以外の他の結合(例えば、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合等)や官能基(例えば、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、

複素環基、カルボニル基等)が、一つ又はそれ以上存在しても良い。

更に、中性ないし弱酸性の2価以上の有機酸(即ち、分子内に1価の酸基を2個以上有する有機酸)において  
5 は、その一部の酸部分がアルカリ金属(リチウム、カリウム、ナトリウム等)やアルカリ土類金属(カルシウム等)、アミン(トリエチルアミン、トリメチルアミン等のトリ(C1-C4アルキル)アミン等)、アンモニウム等との塩を形成していてもよい。強酸性の有機酸は、  
10 通常、塩の形態で(即ち、中性ないし弱酸性の塩として)  
使用する。

有機酸の中でも、モノ及びポリカルボン酸は、特に有効である。これらは工業的にも入手可能な化合物が多く、又、安全衛生、価格及び取扱いの容易なものが多く、亜  
15 リン酸又はリン酸化合物やタウリンよりも工業的に有利である。

かかるモノ又はポリカルボン酸として、具体的には、炭素数80以下(好ましくは炭素数3~35)の脂肪族モノカルボン酸、炭素数80以下(好ましくは炭素数4~30)の脂肪族ポリカルボン酸及びそのアルキル(炭素数1~22)部分エステル、炭素数80以下(好ましくは炭素数7~35)の芳香族モノカルボン酸、炭素数

80以下（好ましくは炭素数8～30）の芳香族ポリカルボン酸及びそのアルキル（炭素数1～22）部分エステル、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のハロゲン原子を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のアミノ基を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のアミド結合を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）の水酸基を有するカルボン酸、樹脂酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のカルボニル基を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のエーテル結合を有するカルボン酸、炭素数80以下、好ましくは炭素数4～35のエステル結合を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のアミド結合とアミノ基を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のアミド結合と水酸基を有するカルボン酸、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）の複素環含有カルボン酸、及び、炭素数80以下（好ましくは炭素数4～35）のチオエーテル結合を有するカルボン酸などが例示される。炭素数が80を超える場合、通常分子量が大きくなるために、酸価が小さくなり、融点降下の効果が十分に得られにくい傾向がある。

炭素数 80 以下の脂肪族モノカルボン酸としては、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、n-カプロン酸、シクロヘキシルモノカルボン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ノナデカン酸、オクチルウンデカン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサン酸、モンタン酸、ナフテン酸、コラン酸、デオキシコール酸、リトコール酸、p-トリル酢酸、ジフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、ベンジル酸、ソルビン酸、椰子油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、牛脂脂肪酸、米ぬかロウ、カルナバロウ、キャンデリラロウ、ミツロウを鹼化分解して得られる炭素数 22 ~ 36 のカルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、魚油を鹼化分解して得られる脂肪酸などの不飽和脂肪酸及びそれらの幾何異性体などが例示され、中でもラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサン酸、モンタン酸、ベンジル酸、ソルビン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸が推奨される。

炭素数 80 以下の脂肪族ポリカルボン酸としては、脂肪族ジー、トリー、テトラカルボン酸等が例示され、グルタル酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、アコニット酸、トリカルバリル酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、シトラジン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、アルキル基（炭素数 1 ~ 8）置換型シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジシクロヘキシリジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、炭素数 6 ~ 80 までの（メタ）アクリル酸オリゴマー、炭素数 7 ~ 80 までの（メタ）アクリル酸メチルオリゴマーを鹼化分解して得られるカルボン酸などが例示され、中でもコハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イタコン酸、トリカルバリル酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、シトラジン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボ

ン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシリジカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸が推奨される。

- 5 炭素数80以下の芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、p-トルイル酸、p-エチル安息香酸、クミン酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-イソブチル安息香酸、p-フェニル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸などの炭素数1~18、好ましくは炭素数1~12のアルキル基が1~4個又はフェニル基が1~2個置換した安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、テトラリノモノカルボン酸、アルキル基（例えば、C1-C12）置換型テトラリンモノカルボン酸などが例示され、中でも安息香酸、p-メチル安息香酸、p-エチル安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、クミン酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-イソブチル安息香酸、p-フェニル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、テトラリンモノカルボン酸が推奨される。
- 15 20 炭素数80以下の芳香族ポリカルボン酸としては、芳香族ジー、トリー及びテトラカルボン酸が例示でき、o-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、トリメリッ

ト酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ジフェン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、エチレングリコール-4, 4' - ビストリメリート、グリチルリチン酸、ナフレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸などが例示され、中でもo-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ジフェン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、エチレングリコール-4, 4' - ビストリメリット酸ジトリメリートが推奨される。

炭素数80以下のハロゲン原子を有するカルボン酸としては、塩素、臭素等のハロゲン原子を1~3個有する炭素数3~24程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、クロロプロピオン酸、プロモプロピオン酸、o-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、4-クロロ-3-ニトロ安息香酸、ジ

フルニサル、トリフェナム酸などが例示される。

炭素数 80 以下のアミノ基を有するカルボン酸としては、アミノ基を 1 ~ 5 個有する炭素数 2 ~ 24 程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、グリシン、アラニン、 $\beta$ -アラニン、フェニルアラニン、 $\alpha$ -アミノアクリル酸、 $\alpha$ -アミノ酪酸、 $\beta$ -アミノ酪酸、 $\gamma$ -アミノ酪酸、アロイソロイシン、 $\gamma$ -アミノ- $\alpha$ -メチレン酪酸、 $\alpha$ -アミノイソ酪酸、 $\beta$ -アミノイソ酪酸、ノルバリン、 $\delta$ -アミノ-n-吉草酸、 $\beta$ -アミノクロトン酸、イソロイシン、バリン、2-アミノ-4-ペンテノイック酸、ノルロイシン、6-アミノカプロン酸、ロイシン、7-アミノヘプタン酸、 $\alpha$ -アミノ-n-カプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、サルコシン、プロリン、アミノマロン酸、2-アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、テアニン、S-(カルボキシメチル)システィン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リジン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセ

リン、アロトレオニン、トレオニン、 $\delta$ -ヒドロキシリ  
シン、ホモセリン、メチオニン、エルゴチオネイン、シ  
ステイン、システイン酸、スレオニン、 $\beta$ -(3, 4-  
ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロシンなどのD  
5 体、L体、DL体、1-アミノシクロヘキサンカルボン  
酸、2-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-アミノ  
シクロヘキサンカルボン酸、4-アミノシクロヘキサン  
カルボン酸、p-アミノメチルシクロヘキサンカルボン  
酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3, 5  
10 -ジアミノシクロヘキサンカルボン酸、1-アミノ-1,  
3-シクロヘキサンジカルボン酸、 $\alpha$ -アミノフェニル  
酢酸、 $\alpha$ -アミノ- $\beta$ -フェニルプロピオン酸、2-ア  
ミノ-2-フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フ  
ェニルプロピオン酸、 $\alpha$ -アミノ桂皮酸、2-アミノ-  
15 4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、ア  
ントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香  
酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-6-  
メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、  
2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メ  
20 チル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-  
アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキ  
シ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-

アミノ-2-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4,5-ジメトキシ安息香酸、o-アミノフェニル酢酸、m-アミノフェニル酢酸、p-アミノフェニル酢酸、4-(4-アミノフェニル)酪酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、o-アミノ桂皮酸、m-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ馬尿酸、2-アミノ-1-ナフトエ酸、3-アミノ-1-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、5-アミノ-1-ナフトエ酸、6-アミノ-1-ナフトエ酸、7-アミノ-1-ナフトエ酸、8-アミノ-1-ナフトエ酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、8-アミノ-2-ナフトエ酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4、4' -ジアミノ-3,3' -ジカルボキシジフェニルメタン、エチレンジアミン四酢酸などが例示される。これらのうちでも、特に、L-グルタミンが好ましい。

炭素数80以下の水酸基を有するカルボン酸としては、D-体、L-体或いはラセミ体を問わず、水酸基を1～5個有する炭素数2～30程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、酒石酸、乳酸、リンゴ酸、

クエン酸、グルコン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、プロトカテク酸、クマル酸などのフェノール酸、没食子酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸などが例示され、中でも酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸が推奨される。  
これらの中でも、ジアセタールに対して5重量%以下（特に、0.01～5重量%）、より好ましくは1重量%以下（特に、0.1～2重量%）の添加量で、融点低下が70～100°Cと大きい酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸及び $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸は特に推奨される。

樹脂酸としては、デヒドロアビエチン酸、アビエチン酸、イソピマル酸、レボピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、エリオチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、サンダラコピマル酸、ポドカルプ酸、アガテンジカルボン酸、ケイ皮酸、p-オキシケイ皮酸などが例示され、中でもデヒド

ロアビエチン酸、アビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸が推奨される。

炭素数 80 以下のカルボニル基を有するカルボン酸としては、カルボニル基を 1 ~ 3 個有する炭素数 6 ~ 30 程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、レブリン酸、ピリビル酸、o-ベンゾイル安息香酸などが例示される。

炭素数 80 以下のエーテル結合を有するカルボン酸としては、エーテル結合を 1 ~ 3 個有する炭素数 4 ~ 18 のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、4-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、4-エトキシシクロヘキサンカルボン酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、2-メトキシ-ナフタレンカルボン酸などが推奨される。

炭素数 80 以下のエステル結合を有するカルボン酸としては、エステル結合を 1 ~ 4 個有する炭素数 6 ~ 30 程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、アセチルクエン酸、ステアロイルクエン酸、アセチルリシノール酸、ステアロイル乳酸、クエン酸モノステアリルエステル、クエン酸ジステアリルエステル、アジピン酸モノ-2-エチルヘキシリルエステル、アジピン酸モノ

オクチルエステル、テレフタル酸モノオクチルエステル、テレフタル酸モノステアリルエステルなどのポリカルボン酸の部分エステル又はエステル結合を分子内に有するポリカルボン酸などが例示され、中でもアセチルクエン酸、ステアロイルクエン酸、アセチルリシノール酸、ステアロイル乳酸、クエン酸モノステアリルエステル、アジピン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル、アジピン酸モノオクチルエステルが推奨される。

炭素数80以下のアミド結合とアミノ基を有するカルボン酸としては、アミド結合を1～4個及びアミノ基を1～4個有する炭素数2～36程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、アスパラギン酸アミド、グリシル-アラニン、グリシル- $\alpha$ -アミノ酪酸、グリシル-アスパラギン、グリシル-グルタミン、グリシル-グリシン、グリシル-グリシル-グリシン、グリシル-ロイシン、グリシル-ノルロイシン、グリシル-ノルバリン、グリシル- $\alpha$ -フェニルアラニン、グリシル-サルコシン、グリシル-トリプトファン、アラニル-アラニン、アラニル-グルタミン、アラニル-グリシン、アラニル-グリシル-グリシン、 $\beta$ -アラニル-ヒスチジン、アラニル-フェニルアラニン、アラニル-チロシン、グリシン

アンヒドリドなどのD体、L体、DL体などが例示される。

炭素数80以下のアミド結合と水酸基を有するカルボン酸としては、アミド結合を1～4個及び水酸基を1～5個有する炭素数2～36程度のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、パントテン酸、クエン酸モノステアリルアミド、クエン酸ジステアリルアミドなどの水酸基を有する多価カルボン酸の部分アミドなどが例示される。

10 炭素数80以下の複素環を含むカルボン酸としては、ヘテロ原子としてN及びSをヘテロ環中に1～2個有する5～6員のヘテロ環を1個有する炭素数4～18個のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸が好ましく、例えば、ニコチン酸、チオクト酸、プロリン、オキシプロリン、スプロフェン、チアプロフェン酸などが例示される。

炭素数80以下のチオエーテル結合を有するカルボン酸としては、チオエーテル基を1～4個有する炭素数6～30程度のものが好ましく、ジチオオクチル酸、チオクト酸などが例示される。

20 上記ポリカルボン酸の部分塩（即ち、ポリカルボン酸のカルボキシリル基の一部が $-COOM$ （Mは、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属又はカチオン）となってい

るポリカルボン酸塩)としては、酒石酸、りんご酸、クエン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の部分塩が好ましい。

また、本発明では、中性ないし弱酸性の一価有機酸の  
5 アルミニウム塩が推奨されるが、特に、モノ、ジ又はトリ(C<sub>6</sub>—C<sub>30</sub>、好ましくはC<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>)脂肪酸アルミニウム塩が好ましい。これらアルミニウム塩は、一般式(RCOO)<sub>3</sub>Al、(RCOO)<sub>2</sub>Al(OH)又は(RCOO)Al(OH)<sub>2</sub>で表されるものである(式  
10 中RCOOは、炭素数6～30の脂肪酸残基を示す)。  
これらのうちでも、モノ、ジ又はトリ(カプロン酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(エナント酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(カプリル酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ペラルゴン酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(カプリン酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ウンデシル酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ラウリン酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(トリデシル酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ミリスチン酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ペンタデシル酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(パルミチン酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ヘプタデシル酸)アルミニウム、モノ、ジ又はトリ(ステアリン酸)アルミ

ニウム、モノ、ジ又はトリ（オレイン酸）アルミニウム、  
モノ、ジ又はトリ（ノナデカン酸）アルミニウム、モノ、  
ジ又はトリ（アラキン酸）アルミニウム、モノ、ジ又は  
トリ（ベヘン酸）アルミニウム、モノ、ジ又はトリ（リ  
5 グノセリン酸）アルミニウム、モノ、ジ又はトリ（セロ  
チン酸）アルミニウム、モノ、ジ又はトリ（モンタン酸）  
アルミニウム、モノ、ジ又はトリ（エライジン酸）アル  
ミニウム、モノ、ジ又はトリ（エルカ酸）アルミニウム、  
モノ、ジ又はトリ（リノール酸）アルミニウム等が例示  
10 できる。これらのうちでも、特に上記具体例のうちのモ  
ノ又はジ（カルボン酸）アルミニウム塩が推奨される。

また、本発明でバインダーとして使用するスルホン酸  
塩としては、アルキル基の炭素数が1～30、特に6～  
14、好ましくは8～14のアルキルベンゼンスルホン  
15 酸塩又はアルキルナフタレンスルホン酸塩；炭素数6～  
30、好ましくは12～22のアルカンスルホン酸塩又  
は炭素数6～30、好ましくは12～22のアルケンス  
ルホン酸塩；アルキル部分がC3～C12アルキル基、  
シクロヘキシリル基、C1～C3アルキル置換シクロヘキ  
20 シル等であるジアルキルスルホサクシネート塩が例示で  
きる。

硫酸エステル塩としては、飽和又は不飽和脂肪族アル

コールの硫酸エステル塩、飽和又は不飽和脂肪族アルコールのエチレンオキシド付加体（付加モル数1～10）の硫酸エステル塩等を例示できる。該飽和又は不飽和脂肪族アルコールとしては、炭素数4～30、特に6～30、好ましくは8～20のものが例示できる。また、上記不飽和脂肪族アルコールは、分子内に1～3個の不飽和結合（特に二重結合）を有しているのが好ましい。

$\alpha$ -スルホ脂肪酸の塩又は $\alpha$ -スルホ脂肪酸C1～C10アルキル（特にC1～C5アルキル）エステルの塩も使用でき、これを構成する脂肪酸としては炭素数6～30の飽和又は不飽和脂肪酸を例示できる。特に、該 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はそのエステル塩としては、 $\alpha$ -スルホーステアリン酸、 $\alpha$ -スルホーステアリン酸メチル、 $\alpha$ -スルホーステアリン酸ブチル等の塩を例示できる。

これらスルホン酸又は硫酸エステルの塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等を例示できる。

リン酸エステル塩としては、エステルのアルコール残基が炭素数4～30のアルキル基又は不飽和結合を1～3個有する炭素数4～30の不飽和炭化水素基であるリン酸エステルのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、

又は水酸基を4～12個有する炭素数5～12の多価アルコールとリン酸とのエステルのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、特に、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールとリン酸とのエステルのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を例示できる。該アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムを例示でき、該アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等を例示できる。

上記バインダーのうちでも、次のものが融点降下作用の点から好ましい。

(a) 炭素数8～30程度の脂肪族モノカルボン酸、中でも、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサン酸、モンタン酸、ベンジル酸、ソルビン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等、

(b) 炭素数3～18程度の脂肪族ジカルボン酸又は炭素数6～30程度の脂肪族トリカルボン酸又は炭素数8～30程度の脂肪族テトラカルボン酸、中でも、コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イタコン酸、トリカルバリル酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカル

ボン酸、シトラジン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタ  
ンテトラカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボ  
ン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'  
-ジシクロヘキシリジカルボン酸、シクロヘキサンテ  
5 ラカルボン酸等、

(c) 炭素数7~15程度の芳香族モノカルボン酸、  
中でも安息香酸、炭素数1~4のアルキルが1~2個又  
はフェニル基が1個置換した安息香酸（例えば、p-メ  
チル安息香酸、p-エチル安息香酸、n-プロピル安息  
10 香酸、クミン酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-イソ  
ブチル安息香酸、p-フェニル安息香酸、3, 5-ジメ  
チル安息香酸）、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、テ  
トラリンモノカルボン酸等、

(d) 炭素数8~20程度の芳香族ジ、トリ又はテト  
ラカルボン酸、中でもo-フタル酸、m-フタル酸、p  
-フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリ  
ット酸、ジフェン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェ  
ニルテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフ  
ェニルスルホンテトラカルボン酸、ジフェニルエーテル  
20 テトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、  
ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、エチレングリコ  
ール-4, 4'-ビストリメリット酸ジトリメリテート

等、

(e) ハロゲン原子を有する炭素数 3 ~ 20 程度のカルボン酸、特に、ハロゲン原子を 1 ~ 3 個有する炭素数 3 ~ 18 程度の脂肪族ジカルボン酸又はハロゲン原子を 5 1 ~ 3 個有する炭素数 6 ~ 30 程度の脂肪族トリカルボン酸又はハロゲン原子を 1 ~ 3 個有する炭素数 8 ~ 30 程度の脂肪族テトラカルボン酸（ここで、ハロゲン原子は、塩素、臭素等である）、中でも、クロロプロピオン酸、プロモプロピオン酸、o-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、4-クロロ-3-ニトロ安息香酸、

(f) アミノ基を 1 ~ 3 個有する炭素数 5 ~ 12 程度のモノ又はジカルボン酸、中でも、グルタミン、特に L-グルタミン等、

15 (g) モノ、ジ又はトリ（C6 - C30 脂肪酸）アルミニウム塩、特に、ジ又はモノ（カルボン酸）アルミニウム塩、中でもジ又はモノ（ペラルゴン酸）アルミニウム、ジ又はモノ（ラウリン酸）アルミニウム、ジ又はモノ（ミリスチン酸）アルミニウム、ジ又はモノ（ステアリン酸）アルミニウム、ジ又はモノ（オレイン酸）アルミニウム等、

(h) 水酸基を 1 ~ 5 個有する炭素数 4 ~ 24 程度の

モノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸、中でも酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロタル酸等、

(i) 樹脂酸、中でもデヒドロアビエチン酸、アビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸等、

10 (j) カルボニル基を1～3個有する炭素数4～18程度のモノ又はジカルボン酸、中でも、カルボニル基を1～2個有する炭素数5～14程度のもの、例えば、レブリン酸、ピリビル酸、o-ベンゾイル安息香酸等、

15 (k) エーテル結合を1～2個有する炭素数8～15程度のモノ又はジカルボン酸（特に、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有し、総炭素数が8～15のモノ又はジカルボン酸）、中でも、4-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、4-エトキシシクロヘキサンカルボン酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、p-フェノキシ安息香酸等、

20 (l) エステル結合を1～2個有する炭素数5～26程度のモノ又はジカルボン酸、中でもアセチルクエン酸、

ステアリルクエン酸、アセチルリシノール酸、ステアロイル乳酸、クエン酸モノステアリルエステル、アジピン酸モノ-2-エチルヘキシリルエステル、アジピン酸モノオクチルエステル等、

5 (m) (m-1)炭素数6～30のアルカンスルホン酸、炭素数6～30のアルケンスルホン酸、(C1-C22アルキル)ベンゼンスルホン酸及び(C1-C14アルキル)ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びカルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩等、並びに、(m-2)炭素数6～30の飽和又は不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；エチレンオキシドが1～10モル付加した炭素数6～30の飽和又は不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；スルホコハク酸ジエステル塩（特に、エステルのアルコール残基がC2-C16のアルキル基、シクロヘキシリル基、又はC1-C5アルキル基置換シクロヘキシリル基であるスルホコハク酸ジエステル塩）； $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又は $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩（特に、炭素数6～30の $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又は炭素数6～30の $\alpha$ -スルホ脂肪酸のC1-C10アルキルエステル塩）であって、これら塩を構成するカチオンが、例えば、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アンモニウム及びカルシウム、

マグネシウム等のアルカリ土類金属であるもの、中でも、  
(m) C 1 8 アルカン又はアルケンスルホン酸のカリウム  
又はナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ  
ウム、ナトリウムドデシルサルフェート、ナトリウムド  
5 デシルエーテルサルフェート（即ち、エチレンオキサイ  
ドが 1 モル付加したドデシルアルコールの硫酸エステル  
のナトリウム塩）、ナトリウムジオクチルスルホサクシ  
ネート、ナトリウムメチル $\alpha$ -スルホステアレート等。

上記 (a) ~ (m) のバインダーは、単独で使用して  
10 も、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

上記のうちでも、(h) 水酸基を 1 ~ 5 個、好ましく  
は 1 ~ 4 個有する炭素数 4 ~ 24、好ましくは 4 ~ 12  
のモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸の少なくとも 1  
種、特に、酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコ  
15 ン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、  
マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノ  
ール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒ  
ドロキシヘキサヒドロフタル酸等、或いは、上記 (m)  
項に記載のバインダーが好ましい。

20 また、例えば、(h-a) 酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン  
酸及び $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸から  
なる群から選ばれた少なくとも 1 種、上記 (m) 項に記

載のバインダー、特に、(m)項に記載のバインダーからなる群から選ばれた少なくとも1種、又は、(h-a)と(m)との混合物が好ましい。

上記(a)～(m)項に記載のバインダー、特に、上記(h)項に記載のバインダー又は(m)項に記載のバインダーは、一般式(1)で表されるジアセタール10重量部に対して、通常、0.01～8重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度、より好ましくは0.1～1.0重量部の量で使用することにより、融点降下効果が発揮される。

本発明で使用するバインダーとしては、下記のようなものを好ましい例として挙げることもできる。

①上記(h)項に記載のバインダーと上記(a)に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種のバインダー

②上記(h)に記載のバインダーと上記(b)に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種のバインダー

③上記(h)に記載のバインダーと上記(m)に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種のバインダー

④上記(m)に記載のバインダーと上記(a)に記載

のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のバインダー

⑤上記 (m) に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のバインダー

5 ⑥上記 (m) に記載のバインダーと上記 (g) に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のバインダー

7 ⑦上記 (g) に記載のバインダーと上記 (a) に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の  
10 バインダー

本発明で使用するバインダーの使用量は、1種類のバインダーを使用する場合も、2種以上を組み合わせて使用する場合も、本発明の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、ジアセタール及び有機酸及びその誘導体の種類によって適宜選択することができる。バインダーの使用量は、通常、一般式 (1) で表されるジアセタール 100 重量部に対し、0.01 ~ 100 重量部、好ましくは 0.1 ~ 70 重量部、より好ましくは 0.2 ~ 25 重量部である。0.01 重量部未満の量では融点降下の効果が得られにくいくばかりでなく、バインダー効果も得られない。また、100 重量部を越えて使用した

場合、バインダー効果及び融点降下の効果に更なる優位性は認められにくく、ポリオレフィン核剤効果を低下する傾向が生じやすい。

また、前記(h)項に記載のバインダー又は前記(m)5項に記載のバインダーは、特に少量でも融点降下効果及びバインダー効果を発揮する。

#### 粒状ないし粉状ジアセタール組成物

本発明の粒状ないし粉状ジアセタール組成物は、上記一般式(1)のジアセタール及び上記バインダーを含み、バインダーが、ジアセタールの纖維状結晶間に均一に浸入している結果、ジアセタール粒子の表面のみならず、ジアセタール粒子の内部にも均一に分布している。このバインダーの均一分布性が増加する程、顕著な融点降下15効果が発揮される。

一般に、純粹物質(X)に第二の物質(Y)を加えるとその純粹物質(X)の融点が降下する(凝固点降下)ことはよく知られている。この降下する融点は、(Y)のモル濃度に依存している。一般式(1)で表されるジ20アセタール90重量部に10重量部の(Y)を加えた場合、通常、該融点は2~3°C、大きく見積もっても5°C程度しか降下しない。

それに対して、一般式(1)で表されるジアセタールに、前記バインダーを本発明に従い均一に分布させてなるジアセタール組成物は、当該組成物中に含有されるジアセタール自体の融点に比し、融点降下が一般に7°C以上、好ましくは20°C以上、より好ましくは40°C以上、特に50°C以上、殊に70°C以上、最も好ましくは90°C以上となることから、通常の凝固点降下とは異なる特異な相互作用によるメカニズムにより融点が降下しているものと考えられる。とりわけ、50°C以上の融点降下のメカニズムは不明である。いずれにせよ、本発明に係るバインダーは、一般式(1)で表されるジアセタールの纖維状結晶を膨潤させて、その結晶間にまで均一に分布させて初めて、7°C以上、好ましくは20°C以上、より好ましくは90°C以上の飛躍的な融点降下の効果を発現する。融点降下の最大値は、バインダーの種類、使用量、製造方法等により変わり得、特に限定されないが、一般には100°C程度である。その結果、本発明ジアセタール組成物の融点は、通常、185~230°C程度となる。

20 本発明に従い、ジアセタールの融点を少なくとも7°C以上、好ましくは20°C以上、より好ましくは40°C以上、更に好ましくは90°C以上降下させることは、ジア

セタールの溶融樹脂や各種液体への溶解速度を、飛躍的に上昇させることとなる。なぜなら、ポリオレフィンの融点以上の温度で溶融ポリオレフィン液体とジアセタール固体との混合が、液体どうしの混合へと転換されるからである。即ち、従来は、成形加工時に、溶融ポリオレフィン樹脂等の液体に固体状の高融点のジアセタールを溶解していたが、本発明においてはジアセタールの融点を大幅に降下させたので、一般に溶融ポリオレフィンの温度の方が本発明ジアセタール組成物の融点よりも高くなり、その結果、本発明ジアセタール組成物を溶融ポリオレフィンに添加してから極めて短時間内に、場合によっては該添加と実質上同時に又は該添加の直後に、ジアセタールは融解し、この融解したジアセタールが溶融ポリオレフィンに液-液混合で溶解するからである。

また、かなり低温で溶解できるので、例えば、ポリオレフィン樹脂の成形時に、ジアセタールは分解や昇華や着色を生じない。さらに、低温成形による省エネルギーを図ることができる。

本発明に係るジアセタール組成物の形態は、粉末状からヌードルや顆粒やタブレットなど任意の形状の造粒物まで及ぶ。粉末状の場合、その粒子直径の平均値は3～2000μm、好ましくは3～500μm、特に5～5

0.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは7~250  $\mu\text{m}$ である。3  $\mu\text{m}$ より小さい場合は、粉体の流動性、移送性及び粉塵の抑制が十分に得られにくい場合があり、また特別な粉碎装置が必要である。

5 ここで、上記粉末の粒子直径の平均値は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、商品名「LA-910」）を用い、分散媒に蒸留水を用いて測定したメジアン径である。本明細書では、この粒子直径の平均値を、単に「平均粒子径」という。

10 その粒度分布は、広範囲に分布しても良く、特に单一分散である必要はない。即ち、通常の工業的な粉碎装置により得られる粒度分布で十分である。

15 造粒物の場合、断面の直径が0.2~5 mm、好ましくは0.5~2 mmで長さが0.2~1.5 mmの円柱ないしヌードル状や、直径0.2~5 mm、好ましくは0.5~2 mmの顆粒やフレークが例示できる。

本発明に係るジアセタール組成物の推奨される嵩密度としては、0.2~1.1 g/cm<sup>3</sup>が例示され、より好ましくは0.2~0.75 g/cm<sup>3</sup>である。嵩密度が、20 0.2 g/cm<sup>3</sup>より小さい場合、粉体の流動性、移送性、粉塵の抑制及び付着防止の効果が十分に得られにくいことがある。1.1 g/cm<sup>3</sup>を超える場合は、粉体特性は

飛躍的に改善されるが、溶融樹脂や各種流動体への溶解速度がいくぶん小さくなることがある。嵩密度は、本発明のジアセタール組成物を調製するときの乾燥温度と乾燥様式或いは造粒方法によって、任意に調整可能である。

5 即ち、乾燥速度が小さくて乾燥温度が高ければ嵩密度は高くなり、乾燥速度が大きくて乾燥温度が低ければ嵩密度は低くなる傾向になる。又、造粒成形時の圧縮比が大きければ、嵩密度は高くなる。

また、必要であれば、本発明の粒状ジアセタール組成物には、上記バインダーに加えて、各種の添加剤、例えば、帯電防止剤、中和剤ないし安定剤、滑剤、ポリマー等を含有させることもできる。

本発明では、上記帯電防止剤は、ジアセタール組成物の製造時の膨潤度を上昇させて均一性を向上させることにより、バインダー効果及び融点降下の効果を向上させると同時に品質の安定性を高めること、或いは、ジアセタール組成物の帯電性を消失させ、或いは、嵩密度を増加させる目的で使用される。これは、品質の安定性、移送性、流動性をより改善する上で重要である。

20 具体的な帯電防止剤としては、グリセリン脂肪酸（炭素数8～22）モノ、ジ及びトリエステル、ソルビタン脂肪（炭素数4～22）モノ、ジ、トリ及びテトラエス

テル、ポリプロピレングリコール脂肪酸（炭素数 8～2  
2 脂）エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸（炭素数  
8～22）エステル、トリメチロールプロパン脂肪酸  
（炭素数 8～22）エステル、ポリグリセリン脂肪酸  
（炭素数 8～22）エステル、（ポリオキシエチレン  
（4～50モル）アルキル（炭素数 7～22）フェニル  
エーテル、ポリオキシエチレン（4～50モル）アルキ  
ル（炭素数 12～22）エーテル、N, N-ビス（2-  
ヒドロキシエチル）アルキル（炭素数 8～22）アミン、  
ポリオキシエチレン（4～50モル）モノアルキル（炭  
素数 7～22）アミン、ポリエチレングリコール（4～  
50モル）脂肪酸（炭素数 8～22）エステル、硫酸塩  
(ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩)、ソルビタ  
ンモノ、ジ及びトリー脂肪酸（炭素数 4～22）エステ  
ルなどが例示される。

これら帯電防止剤のうちでも、特に、グリセリン脂肪  
酸（C8-C22）モノ、ジ及びトリエステル、N, N  
-ビス（2-ヒドロキシエチル）アルキル（C8-C2  
2）アミン、ポリオキシエチレン（4-50モル）アル  
キル（C12-C22）エーテル、ポリオキシエチレン  
(4-50モル)アルキル（C7-C22）フェニルエ  
ーテル、ペンタエリスリトール脂肪酸（C8-C22）

エステルが好ましい。

帯電防止剤は、一般式（1）で表されるジアセタール  
100重量部に対して、好ましくは0.01～50重量部、より好ましくは0.1～20重量部で配合される。

5 帯電防止剤を配合することにより、帯電性を消失させることだけでなく、膨潤度を増大させることによるバインダー効果の上昇により嵩密度の効果的上昇に役立つ。

中和剤ないし安定剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カリウム、ス  
10 テアリン酸ナトリウム、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)fosfait、3,3'-チオジプロピオン酸ジステアリル等に代表される金属石鹼、  
15 フェノール系化合物、リン化合物、イオウ化合物等が例示でき、その使用量は、一般式（1）で表されるジアセタール100重量部に対して、5～100重量部程度、好ましくは15～70重量部程度である。

上記滑剤としては、硬化油、例えば、硬化ひまし油、  
20 硬化ナタネ油、硬化パーム油、硬化牛脂、硬化綿実油、硬化ダイズ油等が例示できる。これら滑剤の使用量は、一般式（1）で表されるジアセタール100重量部に対

して、1～20重量部程度、好ましくは3～10重量部程度である。

上記ポリマーとしては、分子量1万以下のポリエチレンやポリプロピレン、或いは水添石油樹脂、エチレン-  
5 プロピレンゴム等を例示でき、その使用量は、一般式  
(1)で表されるジアセタール100重量部に対して5～1000重量部程度、好ましくは100～500重量部程度である。

本発明のジアセタール組成物では、上記バインダーと  
10 上記帯電防止剤、中和剤ないし安定剤及び滑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種とを併用することにより、融点降低の効果に加えて、バインダー効果をも向上させることができる。この場合、バインダーとしては、前記のものがいずれも使用でき、特に前記(a)～(m)項に記載のバインダーがそれぞれ単独で使用できるばかりでなく、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

特に、(I)前記(h-a)項に記載のバインダー、(m)項に記載のバインダー、(a)項に記載のバインダー及び(g)項に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種のバインダーと(II)上記滑剤である硬化油と併用するのが好ましい。

この場合、(I)と(II)との使用割合は、特に限定さ

れないが、一般には、(I)100重量部に対して、(II)を10～10000重量部程度使用することが推奨される。

上記(I)と(II)とを組合せて使用する場合、一般式  
5 (1)で表されるジアセタール100重量部に対して、上記(I)は、0.1～30重量部程度、好ましくは0.4～20重量部程度の量で使用し、上記(II)は0.5～25重量部程度、好ましくは2～10重量部程度の量で使用することが推奨され、これにより、優れた融点降下  
10 効果とバインダー効果を発揮することができる。

上記併用の組合せのうちでも、前記(h-a)項に記載のバインダー、(m)項に記載のバインダー、(a)項に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種と硬化油とを併用するのが好ましい。

15 また、更に、前記(m)項に記載のバインダー及び(a)項に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種と硬化油とを併用するのが好ましい。

また、前記(a)項に記載のバインダー、(g)項に記載のバインダー及び(m)項に記載のバインダーからなる群から選ばれる少なくとも1種と硬化油とを併用するのも好ましい。

### ジアセタール組成物の製造方法

本発明に係るジアセタール組成物を製造する際には、本発明の効果を奏するために、結晶粉体の内部或いは細部にわたるまで、即ち、ジアセタールの纖維状結晶間に、  
5 バインダーが均一に分布されなければならない。

従って、本発明の好ましい製造方法は、原料ジアセタール結晶を溶媒で十分に膨潤した状態とした後、バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤（溶融物若しくは溶液の形態をとっても良い）と混合し、（溶媒や  
10 水を取り除くべく）乾燥をしながらジアセタール組成物を造粒し、必要に応じて、該造粒されたジアセタール組成物を、粉碎するか、又は分級するか、或いは、粉碎したジアセタール組成物を再び造粒することを特徴とする。

特に、本発明の粒状又は粉末状ジアセタール組成物は、  
15 (i)溶媒で膨潤された一般式(1)で表されるジアセタールを含むスラリーを調製し、  
(ii)上記スラリーとバインダーとを均一混合し、  
(iii)(a)得られる均一混合物から溶媒を除去して乾燥物を得るか、又は、  
20 (b)得られる均一混合物から溶媒を除去しながら造粒するか、又は、  
(c)上記工程(a)で得られる乾燥物又は上記工程(b)で得

られる造粒物を、分級若しくは粉碎するか、又は、

(d)上記(c)で得られる粉碎物を造粒若しくは分級する工程を包含する方法により、好ましい粒径分布の製品として得ることができる。

5 本発明ジアセタール組成物の推奨される調製方法としては、好ましい製造法として、以下の3つの方法が挙げられる。

#### 方法(1)

10 一般式(1)で表されるジアセタールを膨潤させ得る有機溶媒と一般式(1)で表されるジアセタールとのスラリーを、20～200℃、好ましくは100℃以下の有機溶媒の還流温度近傍(例えば、60～100℃程度)に加温して十分攪拌混合してジアセタールを膨潤させた後、この系にバインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を添加して溶解させ、十分に均一分散させ、その後、必要に応じて水を加えながら、例えば20～180℃の温度範囲で上記有機溶媒及び水を留去し、攪拌しながら、乾燥することにより、造粒し、次いで、造粒物を分級し、必要に応じて、造粒物を粉碎し、得られた粉末を分級するか、或いは得られた粉末を更に造粒する方法。

この方法では、例えば、原料ジアセタールとして、粉末状のジアセタールを使用することができる。かかる粉末状のジアセタールの各粒子は、纖維状のジアセタール微結晶が密に集合して構成されている。かかる集合した  
5 ジアセタール微結晶を上記温度条件下で上記有機溶媒で充分に膨潤させると、実質上個々の纖維状結晶にまで分散して、纖維状結晶の間に溶媒が浸入して結晶は膨潤する。

このようにジアセタール結晶が有機溶媒で膨潤し、個  
10 各の纖維状結晶にまで有機溶媒中に分散したスラリーに、バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を添加し、膨潤したジアセタール結晶と溶解したバインダー（及び溶解又は分散したした帯電防止剤等の添加剤）とを均一となるまで混合し、次いで溶媒を除去し、粒状化  
15 する。かくして、バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤がジアセタール粒子中に均一分布状に分散した本発明のジアセタール組成物を得る。

ジアセタールの纖維状結晶の膨潤を十分に行うことは、最大の融点降下を得るために特に重要である。ジアセタールをシクロヘキサン溶媒等の非極性溶媒に室温で分散して十分に攪拌した場合、時間とともに粘度が急激に増大することが生じない。即ち、ジアセタールの纖維状結

晶間にシクロヘキサン溶媒等の非極性溶媒が大量に浸入することがなく、ジアセタールの膨潤は発生しない。この状態でバインダーを添加してから乾燥しても、得られるものには上記のような大幅な融点降下が発生しない。

これに対して、ジアセタールを、非極性溶媒、例えばシクロヘキサン溶媒と極性溶媒との混合溶媒に分散して、加熱攪拌すれば、時間とともに粘度が急激に増大する。即ち、ジアセタールの纖維状結晶間に混合溶媒が大量に浸入して、ジアセタールの膨潤度合いが発展する。十分なジアセタールの膨潤度合いの状態で、バインダーを添加してから乾燥すると、目的の融点降下が得られる。ジアセタールの膨潤度合いが発展するにつれて、より大きな融点降下が得られる。当然、ジアセタールの膨潤は極性溶媒のみによっても可能である。

従って、本発明では、上記膨潤のための溶媒として、極性有機溶媒単独を使用するか、又は、芳香族炭化水素溶媒単独を使用するか、又は、(a)極性有機溶媒及び芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種と(b)脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種との混合物を使用する。

上記極性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどの炭素数1～18、好

ましくは 1 ~ 5、特に 1 ~ 3 の脂肪族アルコール；シクロブタンメタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの炭素数 6 ~ 18、好ましくは 6 ~ 12 の脂環式アルコール；フルフリルアルコール；ジオキサン等の環状エーテル；アニソール等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；炭素数 3 ~ 6 程度の脂肪族アミン；アセトニトリル；エチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル；ジメチルホルムアミド (D M F) 、ジメチルアセトアミド (D M A c) 、ジメチルスルホキシド (D M S O) 、N-メチルピロリドン (N M P) 等が例示される。

上記芳香族炭化水素としては、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の炭素数 6 ~ 18、好ましくは 6 ~ 12 の芳香族炭化水素を例示できる。

上記脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素としては、例えば、n-ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカンなどの炭素数 6 ~ 18、好ましくは 6 ~ 12 の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの炭素数 6 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の脂環式炭化水素などが例示される。

スラリー濃度としては、ジアセタール換算で 1 ~ 60

重量%、好ましくは5～60重量%、更に好ましくは10～40重量%が推奨される。1重量%未満では効率よく生産できにくく経済的でない。65重量%を超えると膨潤が不十分となり、攪拌が困難となる傾向がある。

5       スラリー中で、ジアセタールが十分膨潤したかどうかの確認は、スラリー粘度の低せん断速度での顕著な上昇、静置してもスラリーが2相に分離しないこと等から、或いは、顕微鏡観察により、溶媒がほぐれた纖維状結晶間に吸収ないし含浸されていることを確認することにより、  
10      容易に行うことができる。

ジアセタールが膨潤した後、前記所定量のバインダー及び必要に応じて前記所定量の帯電防止剤等の添加剤を添加すると、これらはスラリー中の有機溶媒に溶解ないし分散する。得られた混合物を均一となるまで混合攪拌  
15      する。

バインダー及び必要に応じて使用する添加剤は、そのまま添加しても良いが、事前にこれらを溶解し得る有機溶媒に溶解させた溶液の形態又はこれらを有機溶媒に分散した形態又はこれらを溶融した状態にしてから、添加  
20      しても良い。この際の有機溶媒としては、前記膨潤のために使用する有機溶媒及び水を例示することが出来る。

バインダーの添加量は、一般式(1)で表されるジア

セタール 100 重量部に対し、一般には、0.01～1  
00 重量部、好ましくは 0.1～70 重量部、より好ま  
しくは 0.2～25 重量部である。前記帯電防止剤、中  
和剤ないし安定剤、滑剤、ポリマー等の添加剤を使用す  
5 場合は、これらは前記した量で使用する。例えば、帯  
電防止剤は、一般式(1)で表されるジアセタール 10  
0 重量部に対して、好ましくは 0.01～50 重量部、  
より好ましくは 0.1～20 重量部の量で使用される。

また、このときのスラリーの温度は、特に限定されな  
10 いが、一般には室温～150°C 程度、好ましくは室温～  
100°C 程度とするのが推奨される。

次いで、有機溶媒をスラリーから除去する。有機溶媒  
の除去を行うには、例えば、次の方法を採用できる。

(a) 上記膨潤されたジアセタール、バインダー及び必要  
15 に応じて帯電防止剤、中和剤ないし安定剤、滑剤、ポリ  
マー等の添加剤（以下単に「帯電防止剤などの添加剤」  
という）を有機溶媒中に含むスラリーに、必要に応じて  
水を加えて、有機溶媒及び該当する場合は水を、例えば  
30～150°C、好ましくは 40～120°C の温度で完  
20 全に留去して乾燥させる。こうして得られる乾燥物が本  
発明のジアセタール組成物である。

(b) 上記膨潤されたジアセタール、バインダー及び必要

に応じて帯電防止剤等の添加剤を有機溶媒中に含むスラリーに、水を加えて、有機溶媒のほぼ全量を、必要ならば加熱して（例えば40～150℃、好ましくは40～120℃の温度で）留去することにより、一旦、水で湿润した残渣を得、該湿润残渣を、必要に応じて加熱下で（例えば40～150℃程度、好ましくは40～120℃の温度で）混合しながら乾燥させて造粒する。こうして、得られる造粒物が本発明のジアセタール組成物である。

なお、上記方法(a)において、必要に応じて水を加える理由或いは上記方法(b)において水を加える理由は、i)ジアセタール組成物のみかけ密度のコントロールが容易になり、大きな密度が得られること、ii)有機溶媒を効率よく回収して、引火性のない湿結物を得ることにより乾燥時の引火性を消去するためである。この観点から、水を使用する場合、その使用量は、特に限定されないが、一般式(1)で表されるジアセタール100重量部に対して20～1000重量部程度、好ましくは40～600重量部程度とすればよい。

本発明では、必要ならば、上記方法(a)で得られる乾燥物又は上記方法(b)で得られる造粒物の形態にある本発明のジアセタール組成物を、分級したり、粉碎したり、更

には粉碎物を分級することもできる。また、必要ならば、上記(a)で得られる乾燥物又は上記粉碎物を、例えば、メタノール、エタノール等の揮発性有機溶媒または水を添加し又は添加することなく、更に造粒することもできる。

5

### 方法(2)

ソルビトール又はキシリトール等の多価アルコールとベンズアルデヒド、置換ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒドとを、常法（例えば、特公昭48-43748号、特開平2-231488号）に従って、シクロヘキサンや飽和炭化水素、ベンゼン、炭素数1～4のアルキル基を1～3個有するシクロヘキサン又はベンゼン等の有機溶媒中、低級（例えばC1-C4）アルコール（例えばメタノール）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）等の極性溶媒の存在下、及び、必要に応じて酸触媒の存在下に、縮合反応によりジアセタールを得る方法により得られる反応混合物（必要に応じて酸触媒を中和し、水洗したものが好ましい）は、上記溶媒により膨潤したジアセタールを含有するスラリーとなっている。

或いは、ジアセタールの公知の精製法（例えば、特開

昭 5 3 - 5 1 6 5 号、特開昭 5 7 - 1 8 5 2 8 7 号等の精製方法)に従って、低級脂肪族ケトン、低級脂肪族アルコール等の有機溶媒中でジアセタールを精製する方法の過程において、ジアセタールが上記有機溶媒で膨潤状態となっているスラリーが得られる。

本発明では、このような膨潤された一般式(1)で表されるジアセタールを含むスラリーに、バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤(溶融物若しくは溶液若しくは均一分散物の形態をとっても良い)を添加し、十分に均一分散させる。

その後、(i)バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を含有する上記スラリーをそのまま、又は該スラリーに水を加えて、有機溶媒及び該当する場合は水を20～180℃の温度範囲で留去し、残渣を必要に応じて加熱下で(例えば40～150℃程度、好ましくは40～100℃の温度で)乾燥しながら造粒する。必要に応じて、次いで造粒物を分級する。更に分級された造粒物を粉碎し、更には粉碎物を分級することもできる。また、得られた粉碎物を更に造粒することもできる。

或いは、(ii)バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を含有する上記スラリーに、水を添加し、水と有機溶媒の共沸を利用して有機溶媒を系外に留去する

ことにより、水分散媒の系とした後、該水分散系を、濾別し又は濾別することなく、例えば20～180℃の温度範囲で、乾燥しながら造粒する。必要に応じてこの造粒物を分級したり、粉碎したり、更に粉碎物を分級する。

5 或いは、更に粉碎物を造粒する。

上記(i)及び(ii)において、水を使用する場合、水の使用量は、一般式(1)で表されるジアセタール100重量部に対して20～1000重量部程度である。

この製法において、バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を添加する時期としては、本発明の効果が得られれば特に限定されるものでない。通常、ジアセタールのアセタール化反応終了後、酸触媒を中和し、水洗工程を経た後のジアセタールが、前記有機溶媒で膨潤状態となっているジアセタールとして推奨される。また、精製の過程でバインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を添加する場合は、系がスラリー化して、膨潤した後に、添加するのが好ましい。

バインダー及び必要に応じて添加する帯電防止剤等の添加剤の使用量は、前記方法(1)の場合と同じである。  
20 バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤を添加後、上記方法(1)の場合と同様の操作(溶媒を除去(乾燥)して乾燥物を得るか、溶媒を除去(乾燥)しな

がら造粒し、又は得られた乾燥物又は造粒物を分級若しくは粉碎し、又は、得られた粉碎物を造粒若しくは分級する等の操作)を行うことにより、バインダー及び必要に応じて帯電防止剤等の添加剤等の添加剤がジアセタール粒子中に均一分散した本発明のジアセタール組成物を得る。

### 方法(3)

水系の反応により一般式(1)で表されるジアセタールを合成し、反応混合物を中和、水洗することにより、水で膨潤したジアセタールの水性スラリーを得、これにバインダー及び必要に応じて帯電防止剤などの添加剤を添加して室温で又は加熱して均一混合して、均一混合スラリーを得、必要ならば、該均一混合スラリーを濾過して湿ったケーキを得る。上記の均一混合スラリー又は湿ったケーキを乾燥させ、乾燥物を得る。又は、上記均一混合スラリー又は湿ったケーキを混合しながら乾燥して造粒する。得られる乾燥物又は造粒物が本発明のジアセタール組成物である。必要に応じて、上記で得られた乾燥物又は造粒物の形態にある本発明ジアセタール組成物を分級若しくは粉碎し、又は得られた粉碎物を分級若しくは造粒することもできる。

上記水系の反応は、例えば、米国特許第5, 023,  
354号に記載されている方法であって、簡潔に言うと、  
置換されていても良いベンズアルデヒドとソルビトール  
等の多価アルコールとを、水を溶媒として、反応基質に  
5 対して10重量%以上の大量の酸触媒の存在下に反応さ  
せることを特徴とするものである。

上記水系の反応により得られる反応混合物を中和し、  
中和された反応混合物を水洗すると、上記湿結スラリー  
が得られる。この湿結スラリーは、ジアセタール特有の  
10 繊維状結晶と該結晶間に浸入した多量の水とからなる膨  
潤した状態にある。

また、上記水系の反応により得られるジアセタールの  
湿結スラリーに均一分散させるべきバインダー及び必要  
に応じて添加する帯電防止剤等の添加剤としては、親水  
15 性のものであることが望ましい。

上記親水性のバインダーとしては、二価以上の水酸基  
含有ポリカルボン酸が例示でき、特に、水酸基を1～3  
個有する炭素数3～10程度のジー、トリーやテトラ  
カルボン酸が好ましい。これらのうちでも、特に、L-  
20 酒石酸、D-酒石酸、DL-酒石酸、D-、L-又はDL-  
乳酸、D-、L-又はDL-リンゴ酸、D-、L-  
又はDL-クエン酸、α, β-ジヒドロキシヘキサヒド

ロフタル酸等が好ましい。また、アルキル（C<sub>6</sub>～14）硫酸塩、ボウショウを含んでいても良いアルキル（平均鎖長12）ベンゼンスルホン酸ソーダ等が好ましい。

親水性の添加剤としては、帯電防止剤、例えば、ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、オレイン酸ジグリセライド、ミリスチン酸モノグリセライド、ミリスチン酸ジグリセライド、ラウリン酸モノグリセライド、ラウリン酸ジグリセライド、ポリエチレングリコールモノステアレート等を例示することができる。

この場合、親水性のバインダーの使用量は、一般式（1）で表されるジアセタール100重量部に対して、0.1～10重量部程度が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。また、親水性の帯電防止剤等の添加剤の使用量は、一般式（1）で表されるジアセタール100重量部に対して、0.01～8重量部が好ましく、0.1～5重量部がより好ましい。

しかし、バインダー及び必要に応じて使用する添加剤が親油性であっても、使用できる。

上記方法（1）～（3）において、混合しながら乾燥して造粒する方法としては、有機溶媒又は水が除去できれば特に限定されず、一般的には工業的に使用される方

法を用いることができる。例えば、蒸気や熱媒などで20～180℃で加温して、常圧下又は減圧下で1～20時間程度、攪拌しながら乾燥しつつ造粒する。

尚、静置状態で乾燥する方法も乾燥方法の1種として5例示できるが、工業的には攪拌下に乾燥しながら造粒することが好ましい。

また、乾燥後の粉末から造粒する方法は、本発明の効果が得られる限り特に限定されるものではないが、一般に工業的に使用される造粒装置を用いて造粒することができる。この際、ジアセタール粉末を湿潤させるために水や有機溶媒を使用しても良い。造粒機として、例えば、各種押し出し造粒機やタブレットマシンなどの圧縮造粒機が挙げられる。

粉碎する方法としては、本発明の効果が得られる限り15特に限定されるものではなく、一般に工業的に使用される粉碎装置を用いることができる。例えば、アトマイザー、パルベライザー、ニブラー、ハンマミル、ミクロンミル、クロフローミル、ピンミルなどが挙げられる。

## 20 ポリオレフィン樹脂用の核剤

上記方法により得られる粉末状又は造粒されたジアセタール組成物は、ジアセタール粒子中に均一に分散した

バインダーの融点降下作用により、ジアセタールの融点に比し、大幅に低い融点を有する。

このことにより溶融樹脂や各種液体への溶解速度が上昇し、溶解性・分散性が飛躍的に改善される。同時に、  
5 バインダー効果によって、嵩密度を上昇させ、コンパクトな包装形態にすることもできる。即ち、この粉末状ジアセタール組成物から、必要に応じて、更に、各種の押し出し造粒機或いは圧縮造粒機などを用いて、任意の形状と大きさの造粒物を得ることができる。粉末或いは造粒ジアセタール組成物により、ジアセタール組成物の流動性や移送性、粉塵発生が抑制され、硝子や金属への付着の抑制などの固体特性が改善される。更に、帯電防止剤等の添加剤を含有させることにより、固体としての取り扱い性がより向上する。

15 以上の結果、本発明のジアセタール組成物をポリオレフィン樹脂用の核剤として使用することにより、ポリオレフィン樹脂に通常のジアセタールを添加する場合と比較して、良好な仕込み移送性を満足し、同時に格段に低い混練温度で混練りして生産性よく押し出すことが可能  
20 となる。ジアセタールとポリオレフィン樹脂とからなる高濃度のマスターバッチペレットの調製は、きわめて容易となる。又、混練り時の加熱滞留時間が短縮されて生

産性が大幅に向上される。又、低温成形により、ジアセタールの昇華性が消失し、熱分解が抑制されるため、成形時の汚れや臭気の発生問題が解決する。更に、ポリオレフィン樹脂組成物中の未分散物が劇的に減少するなど  
5 飛躍的な生産性や品質の向上につながる。

なお、バインダーが粒状ジアセタール組成物の粒子の表面及び内部に均一に分布しているかどうかの確認は、クロスニコル下での偏光顕微鏡観察により容易に確認できる。

10 本発明の上記ジアセタール組成物を含む、ポリオレフィン樹脂用核剤には、必要に応じて、他の成分、例えば、樹脂の中和剤として常用されるステアリン酸カルシウム等の金属石鹼や顔料、ラジカル禁止剤等の安定剤等を配合することもできる。

15 本発明の粉末状又は造粒されたジアセタール組成物あるいは該ジアセタール組成物とポリオレフィン樹脂とから得られるマスターバッチペレットを作成し、これを射出成形や押し出し成形に用いることもできる。2～20%、好ましくは5～15%のマスターバッチペレットの、  
20 ポリオレフィン樹脂への配合量は、本発明の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、適宜選択することができる。通常、ポリオレフィン樹脂100重量部に対

して、一般式(1)で表されるジアセタール換算で、0.01～5重量部程度、好ましくは0.05～3重量部程度配合される。これらの範囲内で配合することにより充分に本発明の効果を得ることができる。

5

#### ポリオレフィン樹脂組成物

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、上記本発明のジアセタール組成物をポリオレフィン樹脂に配合してなるものである。

10 上記のように、本発明のジアセタール組成物は、当該ジアセタール組成物を構成する一般式(1)で表されるジアセタールそのものの融点よりも低い温度で融解するので、本発明のジアセタール組成物をポリオレフィン樹脂用の核剤として使用することにより、ポリオレフィン樹脂に通常のジアセタールを添加する場合と比較して、15 格段に低い混練温度で混練りして押し出すことが可能となる。又、混練り時の加熱滞留時間が短縮されて生産性が大幅に向上される。

本発明に係るポリオレフィン樹脂は、結晶化度が5～20 100%、好ましくは15～95%の結晶性樹脂であって、具体的にはポリエチレン系樹脂、立体規則性ポリプロピレン系樹脂、立体規則性ポリブテン系樹脂、立体規

則性のエチレン-プロピレン-ブタジエン等のターポリマー系樹脂等が例示される。

ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン含量 50 重量 % 以上のエチレンコポリマーが例示される。  
5

ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマー及びプロピレン含量 50 重量 % 以上のプロピレンコポリマーが例示される。

10 ポリブテン系樹脂としては、ブテンホモポリマー及びブテン含量 50 重量 % 以上のブテンコポリマーが例示される。

上記各々のコポリマーは、ランダムコポリマーでもよく、ブロックコポリマーでもよい。又、これら樹脂の立体規則性はアイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。  
15

上記各々のコポリマーを構成し得るコモノマーとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテノン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、  
20 ウンデセン、ドデセンなどの  $\alpha$ -オレフィン、1, 4-エンドメチレンシクロヘキセンなどのビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エ

チルなどの(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、マレイン酸などが例示できる。

かかる重合体を製造するために使用される触媒としては、従来公知の触媒は特に制限なく使用可能であり、一般に使用されているラジカル重合触媒やチーグラー・ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタンなどのチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒とアルキルアルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリドなど)とを組み合わせてなる触媒系やメタロセン触媒が使用できる。

本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1976)は、その使用される成形方法と成型物の物性に応じて適宜選択されるが、通常、0.01~200g/10分、好ましくは0.05~100g/10分である。このMFRの範囲内であれば、樹脂の種類或いはMFRの異なるポリオレフィン系樹脂の混合物も推奨される。

本発明の粉末状又は造粒されたジアセタール組成物のポリオレフィン樹脂に対する核剤としての配合量は、本

発明の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、適宜選択することができる。通常、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対して、一般式（1）で表されるジアセタール換算で、0.01～5 重量部程度、好ましくは 0.5 0.5～3 重量部程度配合される。これらの範囲内で配合することにより充分に本発明の効果を得ることができる。

また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物には、必要に応じて、金属石鹼を配合しても良い。ポリオレフィン樹脂に対して適宜配合される金属石鹼としては、炭素数 10 16～22（好ましくは炭素数 16～18）の脂肪酸又は 12-ヒドロキシステアリン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩が公知であるが、リチウム塩及びリチウム塩とカルシウム塩との併用が特に透明性改善の点から推奨される。

15 本発明に係る粉末状又は造粒されたジアセタール組成物は、本発明の目的を損なわない限り、各種樹脂添加剤を併用して、マスターバッチの形態としてもよい。又、通常の濃度の配合割合のペレットを作製しても良い。即ち、ポリオレフィン樹脂組成物を調製し成形するに際し、20 粉末状或いは造粒されたジアセタール組成物と他の樹脂添加剤との夫々を別々にポリオレフィン樹脂に配合する代わりに、予め各種樹脂添加剤を含有してなる粉末状或

いは造粒されたジアセタール組成物を調製し、これをポリオレフィン樹脂に添加して樹脂組成物を調製するか或いはポリオレフィン樹脂と混合しながら成形することにより、ポリオレフィン樹脂成形の作業能率を大幅に向上  
5 することができる。

かかる他の樹脂添加剤としては、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1995年1月）において、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリブテン用の添加剤として記載されている各種樹脂用添加剤が例示され、より具体的には、安定剤〔例えば、ジステアリルペンタエリスリトールフォスファイトやイルガフォス168などのリン系化合物、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの金属化合物、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ化合物、メラミンなどの15 窒素化合物、トリスノニルフェニルフォスファイトなどのリン化合物、3, 3' -チオジプロピオン酸ジアルキル（炭素数12～18）などの硫黄化合物〕、紫外線吸収剤〔例えば、2, 2' -ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、2-(2' -ヒドロキシ-5' -メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物〕、酸化

防止剤〔例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどのフェノール系化合物、2,4-ジ-tert-ブチルフェニルfosファイトなどのリン系化合物〕、シリコーン油〔例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン〕、充填剤〔例えば、クレー、カオリン、タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス(ビーズ、繊維)、木粉〕の他、発泡剤、発泡助剤、架橋剤、架橋促進剤、難燃剤、分散剤、加工助剤などの各種樹脂添加剤が例示される。

上記本発明のポリオレフィン樹脂組成物を製造するには、ポリオレフィン樹脂(粉末又はフレーク)、本発明のジアセタール組成物を含む核剤、及び必要に応じて上記金属石鹼及び上記各種樹脂用添加剤をブレンドした粉末状のポリオレフィン樹脂組成物を得る方法、或いは、更に、この粉末状のポリオレフィン樹脂組成物を、次いで加熱下で(例えば、150~300°C、好ましくは170~240°C、更に好ましくは180~220°Cで、特に、ジアセタール組成物の融点よりも高い温度で)溶融混練し、押し出し、押し出されたストランドを、冷却

(例えば水中に投入することにより、例えば 80 ~ 20 °C 程度に冷却) し、得られたストランドをカッティングすることにより未分散ジアセタールに基づくホワイトスポットのないペレットとする方法が例示できる。

5 また、ポリオレフィン樹脂とジアセタール組成物とを、ジアセタール組成物の融点よりも低い温度で混練し、押し出し、押し出されたストランドを冷却すると、未分散ジアセタールに基づくホワイトスポットの存在するポリオレフィン樹脂組成物ペレットが得られる。

10 後述するように、いずれのペレットを用いても、射出成形、押出成形等によりホワイトスポットのない成形体を得ることができる。

#### ポリオレフィン樹脂成形体

15 上記本発明のジアセタール組成物は、当該ジアセタール組成物が含有する一般式(1)で表されるジアセタールそのものの融点よりも、かなり低い温度で融解するので、本発明の上記樹脂組成物を、慣用されている方法に従って、成形することにより、従来のジアセタールを使  
20 用する成型法に比し、より低い温度で成形が可能となる。

従って、従来よりも低温で成形することにより、ジアセタールの昇華性が消失し、熱分解が抑制するため、成

形時の汚れや臭気の発生問題が解決する。更に、ポリオレフィン樹脂組成物中の未分散物が劇的に減少するなど飛躍的な生産性や品質の向上につながる。

この成形法は、樹脂ペレットを用いる成形時にも当て  
5 はまるし、樹脂のペレットを経ないで、粉末状のポリオレフィン樹脂組成物を用いる直接成形法にもよく適合する。

ジアセタールの未分散に基づくホワイトスポットのない本発明のポリオレフィン樹脂組成物ペレットは、通常  
10 の押し出し成形法、射出成形法、ブロー成形法、射出－ブロー成形法等の成形法を用いて透明性の良いポリオレフィン樹脂成形体となる。また、未分散ジアセタールに基づくホワイトスポットが存在する本発明のポリオレフィン樹脂組成物ペレットは、ジアセタール組成物の融点  
15 以上の樹脂温度にて同様の成形法を用いて透明性のよいポリオレフィン樹脂成形体となる。ポリオレフィン樹脂組成物ペレットが低温で調製されるため、ポリオレフィン樹脂成形体は透明性が良いばかりでなく、着色（黄変）がなく見栄えがよい。

20 粉末状ポリオレフィン樹脂組成物は、樹脂温度をジアセタール組成物の融点以上に設定することにより、通常の押し出し成形法、射出成形法、ブロー成形法、射出－

ブロー成形法等の成形法を用いて透明性の良いポリオレフィン樹脂成形体となる。

上記いずれの場合も、上記押出成型法により得られる透明シートは、更に、通常の圧空成形等により二次加工して、透明性の良い成形体を製造することもできる。  
5

既に詳述しているように、粉末状ポリオレフィン樹脂組成物中のジアセタール組成物は、融点を、好ましくは  
185～230°Cと極めて低くすることができる。従って、上記の通常の成形法によって、ジアセタール組成物  
10 或いは未分散ジアセタールに基づくホワイトスポットは、成形時にジアセタール組成物の融点で液体となり、容易に樹脂に均一に溶解ないし分子分散する結果、透明性の良いポリオレフィン樹脂成形体となると思われる。融点が  
15 255～280°Cの通常のジアセタール単体を用いた場合では到底得られない驚くべき結果である。

この結果、必ずしも未分散ジアセタールに基づくホワイトスポットのないポリオレフィン樹脂組成物ペレットを調製する必要がない。よって、より低温で高速度にポリオレフィン樹脂組成物ペレットを製造すること可能となり、設備の点からもエネルギー効率の点からも有益である。更に、ジアセタール単体の融点よりも、格段に低温にジアセタール組成物の融点がシフトする結果、成形  
20

時のジアセタールの昇華性が消失するので成形時の汚れが最小となる。よって、成形歩留まりや成形効率や生産性が向上する。

本発明によれば、成形条件は、従来から慣用されている条件が使用できるのみでなく、従来よりも低い溶融樹脂温度で成形が可能である。従って、例えば、射出成形の場合は、溶融樹脂温度 170 ~ 260 °C、特に 180 ~ 245 °C、金型温度 80 ~ 10 °C、特に 60 ~ 20 °C の条件下で成形を行うことができる。また、押し出し成形の場合、溶融樹脂温度 170 ~ 260 °C、特に 180 ~ 245 °C、冷却温度 80 ~ 10 °C、特に 60 ~ 20 °C の条件下で成形を行うことができる。

こうして得られる成形体は、例えば、シート、ボトル、ケース、キャップ、カップ、パイプ等の任意の形状とすることことができ、各種収納ケース、容器類として有用であり、更には自動車のバンパー等として有用である。

### 他の用途

更に、本発明に係るジアセタール組成物は、ポリオレフィン樹脂用の核剤としてはもとより、各種流動物のゲル化剤、粘度調整剤、搖変剤、タレ止め防止剤、油水分離剤、凝集剤、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂用の核剤

として機能し、接着剤、塗料、芳香剤、水処理剤、流出油の固化・回収、香料、化粧品、土木、建材、潤滑剤、防錆剤、農薬、医薬、医薬用外品、燃料、インキ、糊など、従来の製品が用いられてきた分野において同様に使  
5 用される。

### 実施例

以下に実施例を掲げて本発明を詳しく説明する。尚、粉末状或いは造粒ジアセタール組成物の粒子直径の平均値、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性、粉塵抑制度、透明性（ヘイズ）及び分散性を以下の方法により測定し、評価した。

#### 平均粒子径（粒子直径の平均値（メジアン径））

15 レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（「LA-910」（商品名）、堀場製作所製）を用い、分散媒に蒸留水を用いて測定し、粒子直径の平均値（メジアン径）を求めた。以下、この粒子直径の平均値（メジアン径）を、単に「平均粒子径」という。

#### 融点

島津製作所製の示差走査熱量計「DSC-50」（商品名）を用いて、20°C/分の速度で昇温し、ジアセタ

ール類由来のピーク温度を融点とした。試料を5m g採取して、標準サンプルにシリカゲル5m gを用いた。

### 嵩密度

温度20°C、湿度60%の条件下、直径38mmの2500mlメスシリンダーに試料35gを入れて、10cmの高さからゴム敷へタッピングを50回行い、メスシリンダー中における試料の体積から嵩密度を算出した。この操作を3回行い、その平均値を本評価の嵩密度とした。嵩密度が大きいほど、粉体の流動性特性が良好である。

### 流動性

水平の板上に置いた縦5cm、横10cm、高さ5cmのステンレス容器の一端に1gの試料を置き、該容器を傾斜させたときに表面粒子が滑り始めた時の該板と容器とが形成する角度を安息角とし、流動性の目安とした。測定された安息角の数値が小さいほど流動性に優れている。

### 均一性（粉碎物粒子中のバインダーの均一分散の確認）

粉碎して得られた粉末状ジアセタール組成物をクロスニコル下で、常温及び昇温下に偏光顕微鏡を用いて目視で観察した。バインダーが該粉末の粒子中に均一に分散している場合を○、均一でない場合を×で表示した。

### 付着性

75mlガラス瓶に粉末状ジアセタール組成物5gを入れて蓋をしてから、1分間振った後に静置し、ガラス内壁の付着の度合いを観察し、下記の4段階で評価した。

- 5 ◎：付着が全く無い  
○：極微量の付着がある  
△：付着している  
×：かなり付着している

### 粉塵抑制度

10 試料10gを高さ50cmから一度に落下させて、5秒後の粉塵の発生の度合いを目視で判断し、下記の4段階で評価した。

- ◎：粉塵が殆ど発生していない  
○：少量粉塵が発生した  
15 △：粉塵が発生した  
×：非常に粉塵が発生した

### ヘイズ値（透明改質性）

東洋精機製作所のヘイズメーターを用いて、JIS K 6714、JIS K 6717に準じて測定した。得られた数値が小さいほど透明性に優れている。

### 分散性（ポリオレフィン樹脂組成物中のジアセタール組成物の分散性）

5 cm × 5 cm × 1 mm のテストピース 10 枚中の未分散核剤によるホワイトスポット（白色の点）の数を目視で測定し、1枚当たりの平均値として求めた。得られた数値が小さいほど分散性に優れている。未分散数が 0.5 個／枚を超える場合は実用性に劣る。

#### バインダー（及び添加剤）の配合量

ジアセタールの量及びバインダーの量（及び添加剤を使用する場合は添加剤の量）の合計量に対するバインダーの量（及び該当する場合は添加剤の量）の重量 % を表す。

#### 実施例 1

15 搅拌機、デカンター付き冷却管、温度計及びガス導入口を備えた 5 リットル万能搅拌機（ダルトン社製）に 1, 3 : 2, 4 - O - ジベンジリデン - D - ソルビトール（平均粒子径 20 μm、以下「D」と略記する。） 45 0 g 及びエタノール 1500 ml を入れて、窒素を流しながら搅拌速度 50 ~ 60 rpm で還流下 1 時間搅拌した（系は膨潤したペースト状となる）。

20 次に、ステアリン酸（酸価： 197 mg KOH / g、以下同様） 50 g を加えて、更に還流下 2 時間混合・搅拌した。

次いで 50 °Cまで冷却した後、減圧下で溶媒を徐々に系外に除去した。

大部分のエタノールを除去した後、50 °Cで 10 mm Hg に保持して 8 時間攪拌下に乾燥しながら造粒した。

5 この乾燥造粒物を家庭用ミキサーで 10 分間粉碎し、粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 1 表に示す。

10

## 実施例 2

実施例 1 と同様の反応器に「D」450 g 及びメタノール 1500 ml を入れて、窒素を流しながら攪拌速度 50 ~ 60 rpm で還流下 1 時間攪拌した（系は膨潤したペースト状となる）。

次に、DL-リンゴ酸（酸価 807 mg KOH / g、以下同様）13.5 g / 水 100 ml を加えて、更に還流下 2 時間混合・攪拌した。次いで実施例 1 と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

20 得られた粉末状ジアセタール組成物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 1 表に示す。

### 比較例 1

ステアリン酸を用いない他は実施例 1 と同様にして  
「D」を処理し、ジアセタール粉末を得た。

- 5 得られたジアセタール粉末の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。  
得られた結果を第 1 表に示す。

10

15

20

第1表

	バインダー 種類	配合量 (wt%)		平均粒子直徑 ( $\mu$ m)	融点 (°C)	堆比重 (g/cm <sup>3</sup> )	安息角 (度)	均一性	付着性	粉墨 抑制度
		ステアリン酸	DL-リソゴ酸							
実施例 1	ステアリン酸	10	2.9	25	217	0.44	60	○	○	○
実施例 2	DL-リソゴ酸	—	—	20	195	0.30	65	○	○	○
比較例 1	—	—	—	20	227	0.20	75<	—	×	×

### 実施例 3

「D」を1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D - ソルビトール(平均粒子径20 μm、以下「MD」と略記する。)に代えた他は実施例1と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

### 10 実施例 4

「MD」400 gに対しステアリン酸100 gを適用した他は実施例3と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

### 実施例 5

「MD」250 gに対しステアリン酸250 gを適用した他は実施例3と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一

性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 実施例 6

5 実施例4で「MD」から得られた粉末状ジアセタール組成物400gに、エタノールを150g添加してペースト状とした後、押出式造粒機（「エックペレーター」、不二電気工業社製）を用いて、口径3mmの開口部を有する目皿板を介して押し出すことによりヌードル状の固体を得た。

この固体を50°C、10mmHgで8時間乾燥した後、約5mmの長さに切断する。切断した円柱状の固体を家庭用ミキサーに1分間粉碎して、粉末ジアセタール組成物を得た。

15 このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 実施例 7

20 実施例3で「MD」から得られた粉末状ジアセタール組成物を更に再粉碎した後、ふるい分けし、平均粒子径5μmの粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

## 5 実施例 8

実施例1と同様の反応器にD-ソルビトール273gにイオン交換水15gを加えて溶解させた後、p-メチルベンズアルデヒド360g、シクロヘキサン550g、メタノール400g及びp-トルエンスルホン酸・一水和物30gを仕込み、窒素置換後、窒素気流下、攪拌しながら昇温した。系外にメタノール及び水を気液平衡物又は共沸混合物として抜き出すにつれて、反応温度が上昇する。反応温度が74°Cに達したら、メタノール60gを加える。この操作を5回繰り返した。こうして、15 「MD」を含む反応粗物を得た。

次に室温まで冷却し、水酸化カリウム14g／メタノール200gの溶液で中和した。次に60°Cの温水600g／回の割合で5回水洗した。

次に、上記のシクロヘキサン溶媒で膨潤しているジアセタールスラリーに、ステアリン酸64.3g及びL-酒石酸4.0g（酸価：748mg KOH/g）を添加して、70°Cで2時間攪拌した。

次に温水 600 g を添加し、100 °C 以下の温度でシクロヘキサンを留出させて、シクロヘキサン分散媒から水分散媒に置換した。

次に、100 °C に達してから、徐々に減圧しながら系  
5 外に水を留出させた。最終的に 50 mmHg、乾燥温度  
80 °C で 10 時間乾燥しながら造粒し、造粒物を得た。

この造粒物を家庭用ミキサーで 10 分間粉碎し、「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一  
10 性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を  
第 2 表に示す。

#### 実施例 9

ステアリン酸をベヘン酸（酸価：165 mg KOH /  
15 g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む  
粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一  
性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を  
第 2 表に示す。

#### 実施例 10

ステアリン酸をモンタン酸ワックス（酸価：140 m

5 g KOH / g、クライアント ジャパン（株）社製、商品名 HOE-WAX S FLAKES) に代え、エタノール 1500 ml をエタノール 750 ml とシクロヘキサン 750 ml との混合溶媒に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

#### 10 実施例 1 1

ステアリン酸をデヒドロアビエチン酸（酸価：186 mg KOH / g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

15 このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 1 2

20 ステアリン酸を安息香酸（酸価：459 mg KOH / g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一

性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

### 実施例13

5 ステアリン酸50gをL-酒石酸（酸価：748mg KOH/g）1.35gに代えた他は実施例3と同様にして乾燥しながら造粒された「MD」を含むジアセタル組成物を得た。但し、ミキサーによる粉碎は行っていない。

10 このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

### 実施例14

15 ステアリン酸をコハク酸（酸価：950mg KOH/g）に代えた他は実施例3と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタル組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を  
20 第2表に示す。

### 実施例15

ステアリン酸を D L - リンゴ酸に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を 5 第 2 表に示す。

#### 実施例 1 6

ステアリン酸 50 g をクエン酸（酸価： 876 mg K 10 OH / g、以下同様） 23.7 g に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を 15 第 2 表に示す。

#### 実施例 1 7

ステアリン酸をクエン酸に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。 20 このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を 第 2 表に示す。

### 実施例 18

ステアリン酸を 12-ヒドロキシステアリン酸（酸価：187 mg KOH/g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

### 10 実施例 19

ステアリン酸をコール酸（酸価：137 mg KOH/g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 2 表に示す。

### 実施例 20

ステアリン酸をクエン酸モノステアレート（酸価：245 mg KOH/g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を

第 2 表に示す。

### 実施例 2 1

ステアリン酸をクエン酸ジステアレート（酸価：77  
5 mg KOH / g）に代えた他は実施例 3 と同様にして  
「MD」を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を  
第 2 表に示す。

10

### 実施例 2 2

ステアリン酸をL-グルタミン（酸価：384 mg KOH / g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」  
を含む粉末状ジアセタール組成物を得た。

15 このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を  
第 2 表に示す。

### 実施例 2 3

20 ステアリン酸をモノステアリルペンタエリスリトール  
ジホスファイト（酸価：131 mg KOH / g）に代えた他は実施例 3 と同様にして「MD」を含む粉末状ジア

セタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

5

#### 比較例 2

ステアリン酸を用いない他は実施例3と同様にして「MD」を処理し、得られた粉末状固体の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度10を評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 比較例 3

ステアリン酸をステアリルアルコールに代えた他は実施例3と同様に処理して「MD」の粉末状固体を得た。15このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 比較例 4

20ステアリン酸をコレステロールに代えた他は実施例3と同様に処理して「MD」を含む粉末状固体を得た。このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、

付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 比較例 5

5 ステアリン酸をアビエチエニルアルコールに代えた他は実施例3と同様に処理して「MD」を含む粉末状固体を得た。このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

10

#### 比較例 6

ステアリン酸をジステアリルメチルアミンに代えた他は実施例3と同様に処理して「MD」粉末状固体を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 比較例 7

「D」を「MD」に代え、ステアリン酸をパラフィンワックスに代え、エタノール1500mlをエタノール750mlとシクロヘキサン750mlとの混合溶媒に代えた他は実施例1と同様に処理して「MD」の粉末状

固体を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

5

### 比較例 8

5 L 万能攪拌機（ダルトン社製）にステアリン酸 50 g とメタノール 150 g を入れて 60 °C で溶解させた。次に 28.5 % 炭酸ナトリウム水溶液 28 g 溶液をステアリン酸のメタノール溶液に 60 °C で添加し、10 分間攪拌した。次にイオン交換水 500 g を徐々に加えて攪拌し、ステアリン酸の乳化液を作った。

得られた乳化液に「MD」450 g を入れて加温を止めて攪拌し、白色の粘性乳状液を得た。これを希塩酸で中和後、濾過し、水洗後、乾燥して、乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を家庭用ミキサーで 10 分間粉碎し、粉末状固体を得た。得られた粉末状固体の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第2表に示す。

20

### 比較例 9

イオン交換水を 500 g から 375 g に代え、1, 3 :

107

2, 4 - ビス - O - (p - メチルベンジリデン) - D -  
ソルビトール（「MD」）450 g を 200 g に代えた  
他は比較例 8 と同様に行った。得られた粉末状固体の平  
均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び  
5 粉塵抑制度の評価結果を第 2 表に示す。

10

15

20

第2表

	ハイドロマー 種類	配合量 (wt%)	平均粒 子直径 (μm)	融点 (℃)	滑比重 (g/cm <sup>3</sup> )	安息角 (度)	均一性	付着性	粉塵 抑制度
実施例 3	ステアリン酸	10	25	240	0.43	60	○	○	○
実施例 4	ステアリン酸	20	30	234	0.56	55	○	○	○
実施例 5	ステアリン酸	50	35	220	0.85	50	○	○	○
実施例 6	ステアリン酸	20	450	235	0.81	50	○	○	○
実施例 7	ステアリン酸	10	5	240	0.35	60	○	○	○
実施例 8	ステアリン酸 L-酒石酸	9.9	25	200	0.52	60	○	○	○
実施例 9	ベヘン酸	10	25	244	0.45	60	○	○	○
実施例 10	モントン酸ワックス	10	25	247	0.51	55	○	○	○
実施例 11	デヒドロアビエチシン酸	10	25	246	0.43	60	○	○	○
実施例 12	安息香酸	10	20	214	0.31	65	○	○	○
実施例 13	L-酒石酸	0.3	500	207	0.55	50	○	○	○
実施例 14	コハク酸	10	20	184	0.31	65	○	○	○
実施例 15	DL-リノゴ酸	10	20	168	0.32	65	○	○	○
実施例 16	クエン酸	5	20	195	0.30	65	○	○	○
実施例 17	クエン酸	10	20	166	0.33	65	○	○	○
実施例 18	12-ヒドロキシステアリン酸	10	25	242	0.43	60	○	○	○
実施例 19	コール酸	10	30	244	0.45	60	○	○	○
実施例 20	クエン酸モノステアレート	10	25	230	0.48	60	○	○	○
実施例 21	クエン酸ジステアレート	10	25	249	0.53	60	○	○	○
実施例 22	L-グルタミン	10	25	207	0.35	60	○	○	○
実施例 23	セバリルガラクトリオラクトアイト	10	25	224	0.41	60	○	○	○
比較例 2	-	-	20	262	0.20	75<	-	×	×
比較例 3	ステアリルアルコール	10	20	261	0.29	65	○	△	△
比較例 4	コレステロール	10	20	260	0.29	70	○	△	△
比較例 5	アビエチニルアルコール	10	20	261	0.29	70	○	△	△
比較例 6	ジステアリルメチルアミン	10	20	261	0.29	70	○	△	△
比較例 7	パラフィンワックス	10	30	260	0.60	55	○	○	○
比較例 8	ステアリン酸(表面被覆)	10	25	260	0.39	60	×	○	○
比較例 9	ステアリン酸(表面被覆)	20	25	255	0.49	60	×	○	○

### 実施例 2 4

「D」を1, 3 : 2, 4 - ビス - O - (3, 4 - ジメチルベンジリデン) - D - ソルビトール(平均粒子径20 μm、以下「DMD」と略記する。)に代えた他は実施例1と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第3表に示す。

### 10 実施例 2 5

ステアリン酸50gに代えてクエン酸13.5gを用いた他は実施例24と同様にして「DMD」を主成分とする粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第3表に示す。

### 実施例 2 6

「MD」を「DMD」に代えた他は実施例13と同様にしてジアセタール組成物を得た。このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第3表に示す。

110

## 比較例 10

ステアリン酸を用いない他は実施例 24 と同様にして  
「DMD」を処理し、得られたジアセタール粉末の平均  
5 粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉  
塵抑制度を評価した。得られた結果を第 3 表に示す。

10

15

20

第3表

ハインダー		配合量 (wt%)	平均粒 子直径 ( $\mu$ m)	融点 (°C)	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	安息角 (度)	均一性	付着性	粉塵 抑制度
種類	実施例								
ステアリン酸	2 4	10	25	249	0.43	60	○	○	○
ケエン酸	2 5	2.9	20	210	0.30	65	○	○	○
L-酒石酸	2 6	0.3	470	205	0.60	50	○	◎	◎
比較例	1 0	-	20	276	0.20	75<	-	×	×

### 実施例 2 7

「MD」400 g に対し、ステアリン酸 50 g 及び帯電防止剤であるグリセリンモノステアレート（酸価：5 mg KOH / g、以下同様）23.5 g を加えた他は実施例 1 と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 4 表に示す。

### 10 実施例 2 8

「MD」400 g に対し、ステアリン酸 47.1 g 及び L-酒石酸 1.2 g とブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム 2.0 g の水溶液 30 g を加えた他は実施例 1 と同様にして粉末状ジアセタール組成物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 4 表に示す。

### 実施例 2 9

実施例 1 と同様の反応器に「MD」450 g 及びメタノール 1500 ml を入れて、窒素を流しながら攪拌速度 50 ~ 60 rpm で還流下 1 時間攪拌した（系は膨潤

したペースト状となる)。

次に、L-酒石酸4.5g／水20ml及び硬化ひまし油50gを加えて、更に還流下2時間混合・攪拌した。次に50℃まで冷却した後、減圧下で溶媒を徐々に系外5に除去した。大部分のエタノールを除去した後、50℃で10mmHgの減圧に保持して8時間攪拌しながら乾燥して、乾燥粉末を得た。

この乾燥粉末を家庭用ミキサーで10分間粉碎し、「MD」を主成分とする粉末状ジアセタール組成物を得10た。

得られた粉末状ジアセタール組成物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

### 15 実施例30

実施例1と同様の反応器にD-ソルビトール273gにイオン交換水15gを加えて溶解させた後、p-メチルベンズアルデヒド360g、シクロヘキサン550g、メタノール400g及びp-トルエンスルホン酸・一水20和物30gを仕込み、窒素置換後、窒素気流下、攪拌しながら昇温した。系外にメタノール及び水を気液平衡物又は共沸混合物として抜き出すにつれて、反応温度が上

昇する。反応温度が74°Cに達したら、メタノール60gを加える。この操作を15回繰り返した。次に室温まで冷却し、水酸化カリウム14g／メタノール200gの溶液で中和した。次に60°Cの温水600g／回の割合で7回水洗した。

次に、上記のシクロヘキサン溶媒で膨潤しているジアセタールにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8g及びL-酒石酸2.4g（酸価：748mgKOH/g）を添加して、70°Cで2時間攪拌した。

次に温水600gを添加し、100°Cまで加熱して、シクロヘキサンを留出させて、シクロヘキサン分散媒から水分散媒に置換した。

次に、100°Cに達してから、徐々に減圧しながら系外に水を留出させた。最終的に50mmHg、乾燥温度80°Cで10時間乾燥しながら造粒し、乾燥造粒物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

20

### 実施例31

実施例1と同様の反応器にD-ソルビトール273g

にイオン交換水 15 g を加えて溶解させた後、3,4-ジメチルベンズアルデヒド 402 g、シクロヘキサン 550 g、メタノール 400 g 及び p-トルエンスルホン酸・一水和物 30 g を仕込み、窒素置換後、窒素気流下、  
5 搅拌しながら昇温した。系外にメタノール及び水を気液平衡物又は共沸混合物として抜き出すにつれて、反応温度が上昇する。反応温度が 74 °C に達したら、メタノール 60 g を加える。この操作を 10 回繰り返した。次に室温まで冷却し、水酸化カリウム 14 g / メタノール 2  
10 00 g の溶液で中和した。次に 60 °C の温水 600 g / 回の割合で 7 回水洗した。

次に、上記のシクロヘキサン溶媒で膨潤しているジアセタールにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 6.  
2 g 及び L-酒石酸 2.5 g (酸価 : 748 mg KOH /  
15 g) を添加して、70 °C で 2 時間搅拌した。次に温水 600 g 添加し、100 °C まで加熱して、シクロヘキサンを留出させて、シクロヘキサン分散媒から水分散媒に置換した。

次に、100 °C に達してから、徐々に減圧しながら系外に水を留出させた。最終的に 50 mmHg、乾燥温度 80 °C で 10 時間乾燥して、造粒物を得た。

このものの平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一

性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

### 実施例32

5 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム6.2g及びL-酒石酸2.5gに代えてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.1g、L-酒石酸3.1g及びベヘン酸6.2.1gを使用する以外は実施例31と同様にして、造粒物を得た。

10 得られた「DMD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

### 実施例33

15 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8g及びL-酒石酸2.4gに代えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを使用した以外は実施例30と同様にして、造粒物を得た。

20 得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

### 実施例 3 4

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5. 8 g 及び L - 酒石酸 2. 4 g に代えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 17. 4 g を使用した以外は実施例 3 0 5 と同様にして、造粒物を得た。

得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 4 表に示す。

### 10 実施例 3 5

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5. 8 g 及び L - 酒石酸 2. 4 g に代えて、 $\alpha$ -オレフィン (C 18) スルホン酸ナトリウム 5. 8 g を使用した以外は実施例 3 0 と同様にして、造粒物を得た。

15 得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第 4 表に示す。

### 実施例 3 6

20 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5. 8 g 及び L - 酒石酸 2. 4 g に代えて、ラウリル硫酸ナトリウム 17. 4 g を使用した以外は実施例 3 0 と同様にして、

造粒物を得た。

得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

5

### 実施例37

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8g及びL-酒石酸2.4gに代えて、ジステアリン酸アルミニウム17.4gを使用した以外は実施例30と同様にして、  
10 造粒物を得た。

得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

15 実施例38

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8g及びL-酒石酸2.4gに代えて、ジステアリン酸アルミニウム62.1gを使用した以外は実施例30と同様にして、  
10 造粒物を得た。

20 得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価した。得られた結果を第4表に示す。

### 実施例 3 9

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5. 8 g 及び  
L-酒石酸 2. 4 g に代えて、モノステアリン酸アルミ  
5 ニウム 17. 4 g を使用した以外は実施例 3 0 と同様に  
して、造粒物を得た。

得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、  
嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価  
した。得られた結果を第 4 表に示す。

10

### 実施例 4 0

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 17. 4 g に  
代えて、ナトリウムラウリル硫酸エステル 5. 8 g 及び  
ジステアリン酸アルミニウム 11. 6 g を使用した以外  
15 は実施例 3 4 と同様にして、造粒物を得た。

得られた「MD」を含む造粒物の平均粒子径、融点、  
嵩密度、流動性、均一性、付着性及び粉塵抑制度を評価  
した。得られた結果を第 4 表に示す。

20

第4表

	ジアセ タール	バインダー及び添加剤		平均粒 子径 ( $\mu$ m)	融点 (°C)	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	安息角 (度)	均一性	付着性	粉塵 抑制度
		種類	配合量 (wt%)							
実施例2 7	MD	ステアリン酸 グリセリンモノステアレート	10.6 5	25	238	0.52	55	○	○	○
実施例2 8	MD	ステアリン酸 L-酒石酸 ブチルナラシスルホン酸ナトリウム	10.5 0.27 0.44	25	220	0.45	60	○	○	○
実施例2 9	MD	L-酒石酸 硬化ひまし油	0.89 9.9	25	190	0.51	55	○	○	○
実施例3 0	MD	L-酒石酸 ドデシルベニゼンスルホン酸ナトリウム	0.41 0.99	3000	190	0.85	40	○	○	○
実施例3 1	DMD	L-酒石酸 ドデシルベニゼンスルホン酸ナトリウム	0.40 0.98	210	196	0.50	50	○	○	○
実施例3 2	DMD	ドデシルベニゼンスルホン酸ナトリウム L-酒石酸 ベン酸	0.45 0.45 9.0	600	196	0.85	40	○	○	○
実施例3 3	MD	ドデシルベンゼンゼンスル ホン酸ナトリウム	0.99	300	248	0.41	40	○	○	○
実施例3 4	MD	ドデシルベンゼンゼンスル ホン酸ナトリウム	2.9	280	233	0.40	40	○	○	○
実施例3 5	MD	$\alpha$ -オレフィンスルホン 酸ナトリウム	0.99	280	251	0.40	40	○	○	○
実施例3 6	MD	ラウリル硫酸ナトリウム	2.9	300	204	0.40	40	○	○	○
実施例3 7	MD	ジステアリン酸アルミニウム	2.9	290	226	0.35	45	○	○	○
実施例3 8	MD	ジステアリン酸アルミニウム	9.7	290	205	0.50	40	○	○	○
実施例3 9	MD	モノステアリン酸アルミニウム	2.9	290	239	0.35	40	○	○	○
実施例4 0	MD	ラウリル硫酸ナトリウム ジステアリン酸アルミニウム	1.0 2.0	290	214	0.45	40	○	○	○

### 実施例 4 1

エチレン含有量 3.0 重量% のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂（以下、「r-PP」と略記する。）100 重量部に対して、ポリオレフィン用核剤として実施例 1 で得られた粉末状ジアセタール組成物をジアセタール類の純分換算で 0.2 重量部、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量部及びテトラキス [メチレン - 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオレート] メタン（商品名：イルガノック S1010、チバガイギー社製）0.05 重量部を配合して、ヘンシェルミキサーでドライブレンドした。

次に、220 °C で一軸押出機で溶融混練して、押出ストランドを水冷し、ついで切断してペレット化した。

得られたペレットを樹脂温度 220 °C、金型温度 40 °C の条件下で射出成形し、厚み 1 mm の試験片を作成し、該試験片のヘイズ値及び未分散核剤に基づくスポットの数を測定した。得られた結果を第 5 表に示す。

### 実施例 4 2 ~ 7 0

20 r-PP に対して実施例 2 ~ 実施例 29 及び実施例 31 で得られた夫々の核剤組成物を使用し、実施例 4 1 に準じて試験片を作成した。

各実施例で使用したジアセタール組成物、ペレット製造時の押し出し温度、試験片作成時の射出成形温度及び該試験片を測定して得られたヘイズ値と未分散核剤に基づくホワイトスポットの数を第5表に示す。

5

#### 比較例 1 1 ~ 2 0

r - P P に対して比較例 1 ~ 比較例 1 0 で得られた夫々の核剤組成物を適用し、実施例 4 1 に準じて試験片を作成した。

10

各比較例で適用したジアセアール組成物、ペレット製造時の押し出し温度、試験片作成時の射出成形温度及び該試験片を測定して得られたヘイズ値と未分散核剤に基づくホワイトスポットの数を第5表に示す。

15 比較例 2 1

核剤ジアセタールを含有しない r - P P の試験片を実施例 4 1 と同様の操作で作成した。

試験片のヘイズ値及び未分散核剤に基づくホワイトスポットの数の測定結果を第5表に示す。

20

第5表 r-PPに対する核剤効果

	ジアセタール組成物		押出・射出 成形温度 (°C)	ヘイズ値	未分散物 (個/枚)
	製造	ジアセタール			
実施例 4 1	実施例 1	D	220	17	0
	実施例 2	D	220	17	0
	実施例 3	MD	240	11	0
	実施例 4	MD	240	11	0
	実施例 5	MD	240	11	0
	実施例 6	MD	240	11	0. 1
	実施例 7	MD	240	11	0
	実施例 8	MD	240	11	0
	実施例 9	MD	240	11	0. 1
	実施例 10	MD	240	11	0. 2
	実施例 11	MD	240	11	0
	実施例 12	MD	240	11	0
	実施例 13	MD	220	12	0
	実施例 14	MD	220	11	0
	実施例 15	MD	220	11	0
	実施例 16	MD	220	11	0
	実施例 17	MD	220	11	0
	実施例 18	MD	240	11	0. 1
	実施例 19	MD	240	11	0. 1
	実施例 20	MD	240	11	0
	実施例 21	MD	240	11	0. 2
	実施例 22	MD	220	11	0
	実施例 23	MD	240	12	0
	実施例 24	DMD	240	13	0. 2
	実施例 25	DMD	220	12	0
	実施例 26	DMD	220	13	0
	実施例 27	MD	240	10	0
	実施例 28	MD	240	10	0
	実施例 29	MD	220	11	0
	実施例 30	DMD	220	12	0
比較例	比較例 1	D	220	20	1. 8
	比較例 2	MD	240	12	2. 6
	比較例 3	MD	240	12	2. 4
	比較例 4	MD	240	12	2. 3
	比較例 5	MD	240	12	2. 3
	比較例 6	MD	240	12	2. 3
	比較例 7	MD	240	12	2. 0
	比較例 8	MD	240	11	1. 2
	比較例 9	MD	240	11	1. 0
	比較例 10	DMD	240	14	2. 6
	—	無添加	240	70	0

## 実施例 7 1

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（密度 = 0.2926 g / cm<sup>3</sup>、MFR = 20 g / 10 分、以下「LLDPE」と略記する。）100重量部に対して、実施例1で得た粉末状ジアセタール組成物をジアセタール類の純分換算で0.2重量部を配合して、ヘンシェルミキサーでドライブレンドした。

次に、200°Cで一軸押出機で溶融混練して、押出ストランドを水冷し、次いで切断してペレットを得た。  
10 得られたペレットを樹脂温度200°C、金型温度30°Cの条件下で射出成形し、厚み1mmの試験片を作成した。

得られた試験片を用いてヘイズ値及び未分散核剤に基づくホワイトスポットの数を測定した。得られた結果を  
15 第6表に示す。

## 実施例 7 2 ~ 7 4

LLDPEに対して実施例2、30及び32で得られた夫々の核剤組成物を使用し、実施例71に準じて試験  
20 片を作成した。

各実施例で使用した核剤組成物、ペレット製造時の押し出し温度、試験片製造時の射出成形温度及び該試験片

を測定して得られたヘイズ値と未分散核剤に基づくホワイトスポットの数を第6表に示す。

### 比較例 2 2

5 LLDPEのみの試験片を実施例71と同様の操作で作成した。ジアセタール組成物を含まない試験片のヘイズ値及び未分散核剤に基づくホワイトスポットの数の測定結果を第6表に示す。

10

第6表 LLDPEに対する核剤効果

	ジアセタール組成物		押出・射出 成形温度 (°C)	ヘイズ値	未分散物 (個/枚)
	製造	ジアセタール			
15	実施例 7 1	D	200	24	0.3
	7 2	D	210	25	0
	7 3	MD	210	20	0
	7 4	DMD	210	24	0
	比較例 2 2	—	無添加	200	54

20

### 産業上の利用可能性

本発明により、ジアセタール類の融点を大幅に降下でき、その結果、溶融樹脂や各種液体への溶解速度を上昇させたり、低温溶解や溶解時間の短縮が可能となり、更に未溶解物が激減するなどの品質や生産性を大幅に向上させることできる。

また、バインダー効果による嵩密度の上昇によって、粉塵の発生を抑制して作業環境を大幅に改善し、更に粉体の流動性向上、付着性抑制などにより、粉体特性を改善して、移送を容易にすることができる。

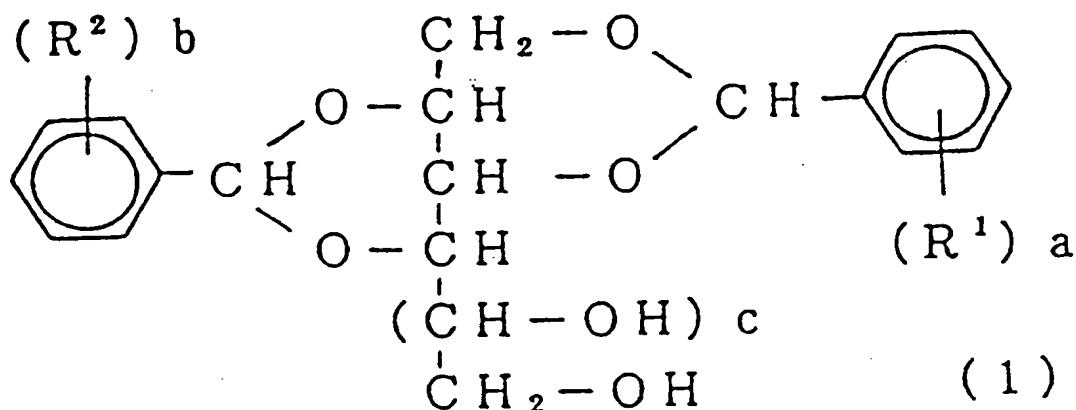
更に、低温成形の可能なポリオレフィン樹脂核剤として、成形性が向上し、ジアセタール化物の昇華、分解及び着色を抑制する。

## 請求の範囲

## 1. (a)一般式 (1)

5

10



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、  
15 炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表す。a及びbは、夫々1～5の整数を示す。  
cは0又は1を示す。aが2である場合、2つの $R^1$ は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していても良く、又、bが2である場合、2つの $R^2$ は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していても良い。]

で表される少なくとも 1 種のジアセタール及び、

(b) 中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、リ  
5 ノン酸エステル、亜リン酸エステル及び中性ないし弱酸性の一価有機酸のアルミニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種のバインダーを含む粒状ないし粉末状ジアセタール組成物であって、該バインダーが、該粒状ないし粉末状ジアセタール組成  
10 物の粒子中に均一に分散している組成物。

2. バインダーが、粒状ないし粉末状のジアセタール組成物を構成するジアセタール纖維状結晶間に均一に分布している請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。  
15

3. バインダーが、分子内にエーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、複素環基及びカルボニル基からなる群から選ばれた結合又は官能基の少なくとも 1 種を有していても良い、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の部分塩、炭素数 1 ~ 30 の一価脂肪族アル  
20

コール及び炭素数 2 ~ 30 の多価脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種とリン酸とのエステル、炭素数 1 ~ 30 の一価脂肪族アルコール及び炭素数 2 ~ 30 の多価脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と亜リン酸とのエステル、炭素数 6 ~ 30 の一価芳香族アルコール及び炭素数 6 ~ 30 の多価芳香族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種とリン酸とのエステル、炭素数 6 ~ 30 の一価芳香族アルコール及び炭素数 6 ~ 30 の多価芳香族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と亜リン酸とのエステル、タウリン、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩及びモノ、ジ及びトリ (C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub> 脂肪酸) アルミニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

4. (i) 溶媒で膨潤された一般式 (1) で表されるジアセタールを含むスラリーを調製し、
  - (ii) 上記スラリーとバインダーとを均一混合し、
    - 20 (iii)(a) 得られる均一混合物から溶媒を除去して乾燥物を得るか、又は、
      - (b) 得られる均一混合物から溶媒を除去しながら造粒す

るか、又は、

(c)上記工程(a)で得られる乾燥物又は上記工程(b)で得られる造粒物を、分級若しくは粉碎するか、又は、

(d)上記工程(c)で得られる粉碎物を造粒若しくは分級  
5 する

ことにより得ることができる請求の範囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

5. バインダーが、粒状ないし粉末状ジアセタールが  
10 該バインダー10重量部を上記一般式(1)で表されるジアセタール90重量部に均一分散した状態で含有する場合に、該ジアセタール自体の融点に比し、融点を7°C以上降下させ、且つ、分子内にエーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ハロゲン原子、  
15 アミノ基、水酸基、複素環基及びカルボニル基からなる群から選ばれた結合又は官能基の少なくとも1種を有していても良い、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の部分塩、炭素数1~30の一価脂肪族アルコール及び炭素数2~30の多価脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種とリン酸とのエステル、炭素数1~30の一価脂肪族アルコール及び炭素数2~30の多価脂肪族アルコールからなる群から選ばれ

る少なくとも 1 種と亜リン酸とのエステル、炭素数 6 ~ 30 の一価芳香族アルコール及び炭素数 6 ~ 30 の多価芳香族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種とリン酸とのエステル、炭素数 6 ~ 30 の一価芳香族  
5 アルコール及び炭素数 6 ~ 30 の多価芳香族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と亜リン酸とのエステル、タウリン、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩及びモノ、ジ及びトリ (C6 ~ C30 脂肪酸) アルミニウム塩からなる群から選ばれる少なく  
10 とも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

6. バインダーが、分子内にエーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ハロゲン原子、  
15 アミノ基、水酸基、複素環基及びカルボニル基からなる群から選ばれた結合又は官能基の少なくとも 1 種を有していても良い、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の部分塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩及びモノ、ジ及びトリ (C6 ~ C30 脂肪酸) アルミニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

7. バインダーが、60～1200mg KOH/g の  
酸価を有し、分子内にエーテル結合、エステル結合、チ  
オエーテル結合、アミド結合、ハロゲン原子、アミノ基、  
5 水酸基、複素環基及びカルボニル基からなる群から選ば  
れた結合又は官能基の少なくとも1種を有していても良  
い、モノカルボン酸又はポリカルボン酸である請求の範  
囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。
- 10 8. バインダーが、炭素数80以下の脂肪族モノカル  
ボン酸、炭素数80以下の脂肪族ポリカルボン酸及びそ  
のアルキル（炭素数1～22）部分エステル、炭素数8  
0以下の芳香族モノカルボン酸、炭素数80以下の芳香  
族ポリカルボン酸及びそのアルキル（炭素数1～22）  
15 部分エステル、炭素数80以下のハロゲン原子含有カル  
ボン酸、炭素数80以下のアミノ基含有カルボン酸、炭  
素数80以下のアミド結合含有カルボン酸、炭素数80  
以下の水酸基含有カルボン酸、樹脂酸、炭素数80以下  
のカルボニル基含有カルボン酸、炭素数80以下のエー  
20 テル結合含有カルボン酸、炭素数80以下のエステル結  
合含有カルボン酸、炭素数80以下のアミド結合及びア  
ミノ基含有カルボン酸、炭素数80以下のアミド結合及

び水酸基含有カルボン酸、炭素数 80 以下の複素環含有カルボン酸及び炭素数 80 以下のチオエーテル結合含有カルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

9. バインダーが、炭素数 3 ~ 35 の脂肪族モノカルボン酸、炭素数 4 ~ 30 の脂肪族ポリカルボン酸及びそのアルキル（炭素数 1 ~ 22）部分エステル、炭素数 7 ~ 35 の芳香族モノカルボン酸、炭素数 8 ~ 30 の芳香族ポリカルボン酸及びそのアルキル（炭素数 1 ~ 22）部分エステル、炭素数 4 ~ 35 のハロゲン原子含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 のアミノ基含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 の水酸基含有カルボン酸、樹脂酸、炭素数 15 4 ~ 35 のカルボニル基含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 のエーテル結合含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 のエステル結合含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 のアミド結合及びアミノ基含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 のアミド結合及び水酸基含有カルボン酸、炭素数 4 ~ 35 の複素環含有カルボン酸及び炭素数 4 ~ 35 のチオエーテル結合含有カルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状

ジアセタール組成物。

10. バインダーが、

(a) 炭素数 8 ~ 30 の脂肪族モノカルボン酸、

5 (b) 炭素数 3 ~ 18 の脂肪族ジカルボン酸、炭素数  
6 ~ 30 の脂肪族トリカルボン酸、及び炭素数 8 ~ 30  
の脂肪族テトラカルボン酸、

(c) 炭素数 7 ~ 15 の芳香族モノカルボン酸、

10 (d) 炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジ、トリ、及びテトラ  
カルボン酸、

(e) ハロゲン原子を 1 ~ 3 個含有する炭素数 3 ~ 20  
のカルボン酸

(f) アミノ基を 1 ~ 3 個含有する炭素数 5 ~ 12 の  
モノ及びジカルボン酸、

15 (g) モノ、ジ及びトリ (C 6 - C 30 脂肪酸) アル  
ミニウム塩

(h) 水酸基を 1 ~ 5 個有する炭素数 4 ~ 24 のモノ、  
ジ、トリ及びテトラカルボン酸

(i) 樹脂酸

20 (j) カルボニル基を 1 ~ 3 個含有する炭素数 4 ~ 18  
のモノ及びジカルボン酸、

(k) エーテル結合を 1 ~ 2 個含有する炭素数 8 ~ 1

5 のモノ及びジカルボン酸、

(1) エステル結合を 1 ~ 2 個有する炭素数 5 ~ 26 のモノ及びジカルボン酸、及び

(m) (m-1) 炭素数 6 ~ 30 のアルカンスルホン酸、炭素数 6 ~ 30 のアルケンスルホン酸、(C1 ~ C22 アルキル) ベンゼンスルホン酸及び(C1 ~ C14 アルキル) ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカリ土類金属塩、並びに、(m-2) 炭素数 6 ~ 30 の飽和又は不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、エチレンオキシドが 1 ~ 10 モル付加した炭素数 6 ~ 30 の飽和又は不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩及び $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩

からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

11. (a') ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エイコサン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサン酸、モンタン酸、ベンジル酸、ソルビン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、(b') コハク酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン

酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン  
二酸、イタコン酸、トリカルバリル酸、1, 2, 3, 4  
-ブタンテトラカルボン酸、シトラジン酸、1, 2, 3,  
4-シクロヘキサンカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカル  
ボン酸、4, 4'-ジシクロヘキシリジカルボン酸、シ  
クロヘキサンテトラカルボン酸、  
(c') 安息香酸、p-メチル安息香酸、p-エチル  
安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、クミン酸、p-  
tert-ブチル安息香酸、p-イソブチル安息香酸、p-  
フェニル安息香酸、3, 5-ジメチル安息香酸、1-ナ  
フトエ酸、2-ナフトエ酸、テトラリンモノカルボン酸、  
(d') o-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、  
トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ジフ  
15 ェン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルテトラカ  
ルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホ  
ンテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボ  
ン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ジフェニル  
プロパンテトラカルボン酸、エチレングリコール-4,  
20 4' -ビストリメリット酸ジトリメリテート、  
(e') クロロプロピオン酸、ブロモプロピオン酸、  
o-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ

安息香酸、4-クロロ-3-ニトロ安息香酸、

(f') L-グルタミン、

(g') モノ及びジ(ペラルゴン酸)アルミニウム、  
モノ及びジ(ラウリン酸)アルミニウム、モノ及びジ  
5 (ミリスチン酸)アルミニウム、モノ及びジ(ステアリン酸)アルミニウム、及び、モノ及びジ(オレイン酸)  
アルミニウム、

10 (h') 酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、  
マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸、

15 (i') デヒドロアビエチン酸、アビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、

(j') レブリン酸、ピリビル酸、o-ベンゾイル安息香酸、

20 (k') 4-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、4-エトキシシクロヘキサンカルボン酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、

(l') アセチルクエン酸、ステアロイルクエン酸、

アセチルリシノール酸、ステアロイル乳酸、クエン酸モノステアリルエステル、アジピン酸モノ-2-エチルヘキシリエステル、アジピン酸モノオクチルエステル、及び

5 (m') C18アルカン又はアルケンスルホン酸のカリウム及びナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルエーテルサルフェート（即ち、エチレンオキサイドが1モル付加したドデシルアルコールの硫酸エ  
10 ステルのナトリウム塩）、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート及びナトリウムメチル $\alpha$ -スルホステアレート

からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

12. バインダーが、(h) 水酸基を1~5個有する炭素数4~24のモノ、ジ、トリ及びテトラカルボン酸の少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の粒状  
20 ないし粉末状ジアセタール組成物。

13. バインダーが、酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエ

ン酸、グルコン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸及び $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸からなる  
5 群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

14. バインダーが、

(h-a)酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸及び $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸、並びに  
10 (m) (m-1)炭素数6~30のアルカンスルホン酸、炭素数6~30のアルケンスルホン酸、(C1~C22アルキル)ベンゼンスルホン酸及び(C1~C14アルキル)ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカリ金属塩、並びに、(m-2)炭素数6~30の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、エチレンオキシドが1~10モル付加した炭素数6~30の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩及び  
15  $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩  
20 からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

## 15. バインダーとして、

- (h-a) 酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸及び $\alpha$ ,  
 $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸、
- 5 (m) ( $m-1$ ) 炭素数6~30のアルカンスルホン酸、炭素  
数6~30のアルケンスルホン酸、(C1~C22アル  
キル)ベンゼンスルホン酸及び(C1~C14アルキル)  
ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム  
塩及びアルカリ金属塩、並びに、( $m-2$ ) 炭素数6~30の  
10 飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、エ  
チレンオキシドが1~10モル付加した炭素数6~30  
の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、  
スルホコハク酸ジエステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩及び  
 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、
- 15 (a) 炭素数8~30の脂肪族モノカルボン酸、並び  
に
- (g) モノ、ジ及びトリ(C6~C30脂肪酸)アル  
ミニウム塩
- からなる群から選ばれた少なくとも1種を含み、更に滑  
20 剤として硬化油を含む請求の範囲第1項に記載の粒状な  
いし粉末状ジアセタール組成物。

## 16. バインダーとして、

(h-a) 酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸及び $\alpha$ ,  
 $\beta$ -ジヒドロキシヘキサヒドロフタル酸、  
(m) (m-1)炭素数6～30のアルカンスルホン酸、炭素  
5 数6～30のアルケンスルホン酸、(C1～C22アル  
キル)ベンゼンスルホン酸及び(C1～C14アルキル)  
ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム  
塩及びアルカリ金属塩、並びに、(m-2)炭素数6～30の  
飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、エ  
10 チレンオキシドが1～10モル付加した炭素数6～30  
の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、  
スルホコハク酸ジエステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩及び  
 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、並びに  
(a)炭素数8～30の脂肪族モノカルボン酸  
15 からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、  
更に滑剤として硬化油を含む請求の範囲第1項に記載の  
粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

## 17. バインダーとして、

20 (m) (m-1)炭素数6～30のアルカンスルホン酸、炭  
素数6～30のアルケンスルホン酸、(C1～C22アル  
キル)ベンゼンスルホン酸及び(C1～C14アルキ

ル) ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカリ金属塩、並びに、(m-2)炭素数6～30の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、エチレンオキシドが1～10モル付加した炭素数6～35の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩及び $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、並びに  
(a) 炭素数8～30の脂肪族モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、  
10 更に滑剤として硬化油を含む請求の範囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

18. バインダーとして、  
(g)モノ、ジ及びトリ(C6～C30脂肪酸)アルミニウム塩、  
(a)炭素数8～30の脂肪族モノカルボン酸、及び  
(m)(m-1)炭素数6～30のアルカンスルホン酸、炭素数6～30のアルケンスルホン酸、(C1～C22アルキル)ベンゼンスルホン酸及び(C1～C14アルキル)ナフタレンスルホン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカリ金属塩、並びに、(m-2)炭素数6～30の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、

エチレンオキシドが 1 ~ 10 モル付加した炭素数 6 ~ 30 の飽和及び不飽和脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩及び $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩

5 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含み、更に滑剤として硬化油を含む請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

19. バインダーが、一般式 (1) で表されるジアセタール 100 重量部に対して、0.01 ~ 100 重量部存在する請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

20. バインダーが、一般式 (1) で表されるジアセタール 100 重量部に対して、0.01 ~ 8 重量部の量で使用される請求の範囲第 10 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

21. 平均粒子径が、3 ~ 2000  $\mu\text{m}$  である請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

22. 断面直径が 0.2 ~ 5 mm で、長さが 0.2 ~ 1.5 mm の円柱の形態、或いは直径 0.2 ~ 5 mm の顆粒又はフレークの形態にある請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

5

23. 0.2 ~ 1.1 g / cm<sup>3</sup> の嵩密度を有する請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

10

24. ジアセタール組成物中に含有される一般式 (1) で表されるジアセタールに比し、融点が 20 °C 以上降下していることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

15

25. ジアセタール組成物中に含有される一般式 (1) で表されるジアセタールに比し、融点が 40 °C 以上降下していることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

20

26. 更に、帯電防止剤、中和剤ないし安定剤及び滑剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求の範囲第 1 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成

物。

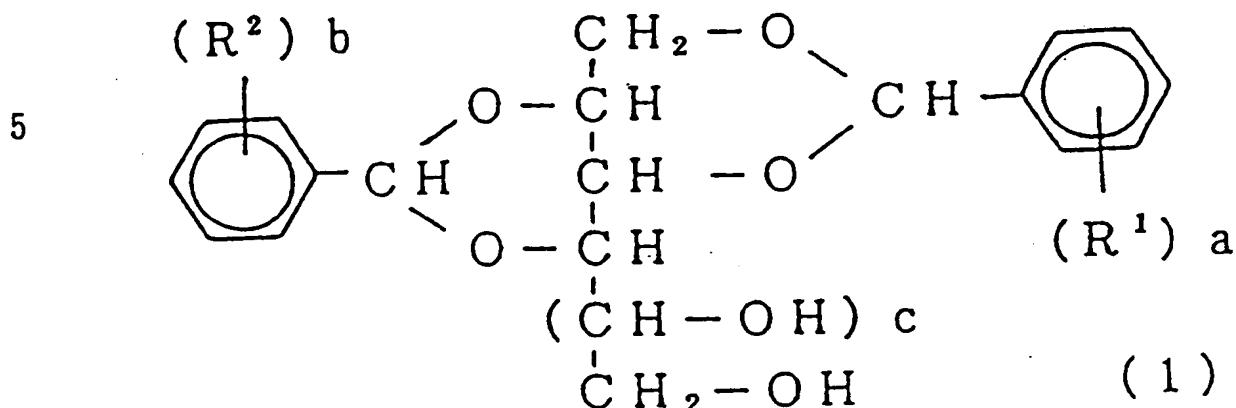
27. 帯電防止剤が、グリセリン脂肪酸（C<sub>8</sub>—C<sub>2</sub>2）モノ、ジ及びトリエステル、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アルキル（C<sub>8</sub>—C<sub>2</sub>2）アミン、ポリオキシエチレン（4—50モル）アルキル（C<sub>1</sub>2—C<sub>2</sub>2）エーテル、ポリオキシエチレン（4—50モル）アルキル（C<sub>7</sub>—C<sub>2</sub>2）フェニルエーテル及びペンタエリスリトール脂肪酸（C<sub>8</sub>—C<sub>2</sub>2）エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第26項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

28. 中和剤ないし安定剤が、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニルfosfait)及び3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアリルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第26項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

29. 滑剤が、硬化油の少なくとも 1 種である請求の範囲第 26 項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物。

5 30. 粒状ないし粉末状ジアセタール組成物が、一般式 (1) で表される 1, 3 : 2, 4 - ジアセタール以外に、5 倍又は 6 倍の多価アルコールと置換基を有していても良いベンズアルデヒドとの縮合反応により副生物として生成するアセタールであるモノアセタール、トリアセタール及びジアセタール異性体の少なくとも 1 種を含んでおり、該モノアセタール、トリアセタール及びジアセタール異性体の合計量が、アセタール総量（一般式 (1) で表される 1, 3 : 2, 4 - ジアセタール、モノアセタール、トリアセタール及びジアセタール異性体の合計量）に対して、0.05 ~ 10 重量 % である請求の範囲第 1 項～第 29 項のいずれかに記載の組成物。

31. (I) 一般式 (1)



10

[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表す。a及びbは、夫々1～5の整数を示す。cは0又は1を示す。aが2である場合、2つの $R^1$ は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していても良く、又、bが2である場合、2つの $R^2$ は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成していても良い。]

で表される少なくとも1種のジアセタール、及び  
(II)中性ないし弱酸性の一価有機酸、中性ないし弱酸

性の多価有機酸、中性ないし弱酸性の多価有機酸の部分  
塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、  
リン酸エステル、亜リン酸エステル及び中性ないし弱酸  
性の一価有機酸のアルミニウム塩からなる群から選ばれ  
5 た少なくとも1種のバインダー

を含む粒状ないし粉状ジアセタール組成物であって、該  
バインダーが、該粒状ないし粉末状ジアセタール組成物  
の粒子中に均一に分散している組成物の製造法であって、

(i)一般式(1)で表されるジアセタールを溶媒中に  
10 含むスラリーであって、上記ジアセタールが該溶媒で膨  
潤された状態で含有されているスラリーを調製し、  
(ii)上記スラリーとバインダーとを均一混合し、  
(iii)(a)上記工程(ii)で得られた均一混合物から、  
溶媒を除去して乾燥物を得るか、又は  
15 (b)該均一混合物から溶媒を除去しながら造粒するか、  
又は

(c)上記工程(a)で得られた乾燥物又は上記工程(b)で  
得られた造粒物を、分級若しくは粉碎するか、又は、  
(d)上記工程(c)で得られる粉碎物を分級するか造粒  
20 する  
工程を包含する製造法。

3 2. 膨潤したジアセタールを含むスラリーが、ジアセタール粉末を、ジアセタール粉末を膨潤させ得る有機溶媒中に膨潤させてなるものである請求の範囲第31項に記載の製造法。

5

3 3. 有機溶媒が、極性有機溶媒であるか、又は、芳香族炭化水素溶媒であるか、又は、(a)極性有機溶媒及び芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種と(b)脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種との混合物であって、該極性有機溶媒が、炭素数1～18の脂肪族アルコール；炭素数6～18の脂環式アルコール；フルフリルアルコール；環状エーテル；ケトン；炭素数3～6の脂肪族アミン；アセトニトリル；グリコールエーテル；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第31項に記載の製造法。

3 4. 膨潤した上記一般式(1)で表されるジアセタールを含むスラリーが、対応するソルビトール又はキシリトールと置換されていてもよいベンズアルデヒドとを、有機溶媒中に縮合反応を行って得られた反応混合物であ

るか、或いは、該反応混合物を中和又は水洗して得られた混合物である請求の範囲第31項に記載の製造法。

35. 膨潤した上記一般式(1)で表されるジアセタールを含むスラリーが、対応するソルビトール又はキシリトールと置換されていてもよいベンズアルデヒドとを、水中で、酸触媒の存在下に縮合反応させて得られる反応混合物であるか、或いは、該反応混合物を中和又は水洗して得られる湿結スラリーである請求の範囲第31項に記載の製造方法。  
5  
10

36. 請求の範囲第1項に記載の粒状ないし粉末状ジアセタール組成物を含有する、ポリオレフィン樹脂用の核剤。

15

37. ジアセタール組成物が、更に、帯電防止剤、中和剤ないし安定剤及び滑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求の範囲第36項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤。

20

38. (i)ポリオレフィン樹脂粉末又はフレーク及び請求の範囲第36項又は第37項に記載の核剤の粉末又は

粒状物を、或いは、(ii)ポリオレフィン樹脂粉末又はフレーク、請求の範囲第36項又は37項に記載の核剤の粉末又は粒状物及び少なくとも1種のポリオレフィン樹脂用添加剤を、ブレンドして得ることができる粉末状の  
5 ポリオレフィン樹脂組成物。

39. (i)ポリオレフィン樹脂粉末又はフレーク及び請求の範囲第36項又は第37項に記載の核剤を、或いは、  
10 (ii)ポリオレフィン樹脂粉末又はフレーク、請求の範囲第36項又は第37項に記載の核剤、及び少なくとも1種のポリオレフィン樹脂用添加剤を、ブレンドし、得られる粉末状組成物を、加熱下で溶融混練し、押し出し、  
15 押し出されたストランドを、冷却し、得られたストラップをカッティングしてペレットとすることにより得ること  
ができるポリオレフィン樹脂組成物。

40. (i)ポリオレフィン樹脂粉末又はフレーク及び請求の範囲第36項又は第37項に記載の核剤を、或いは、  
15 (ii)ポリオレフィン樹脂粉末又はフレーク、請求の範囲第36項又は第37項に記載の核剤の粉末及び少なくとも1種のポリオレフィン樹脂用添加剤を、ブレンドし、得られる粉末状組成物を、ジアセタール組成物の融点以

上又は未満の温度に加熱して溶融混練し、押し出し、押し出されたストランドを、冷却し、得られたストランドをカッティングすることからなるポリオレフィン樹脂組成物の製造法。

5

4 1. 請求の範囲第38項又は第39項に記載のポリオレフィン樹脂組成物を、射出成形法、射出－ブロー成形法、ブロー成形法又は押出成形法により成形するか、又は該押出成形法により得られるシートを圧空成形する工程を包含する、ポリオレフィン樹脂組成物中の核剤未分散物を最小限の量で含むポリオレフィン樹脂成形体の製造法。

4 2. 請求の範囲第38項又は第39項に記載のポリオレフィン樹脂組成物を、射出成形法、射出－ブロー成形法、ブロー成形法、押出成形法により成形するか、又は該押出成形法により得られるシートを圧空成形する工程を包含する方法により得ることができるポリオレフィン樹脂成形体。

20

4 3. (a)  $R^1$  及び  $R^2$  が同一又は異なって、それぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のア

ルコキシ基、炭素数1～4のアルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、a及びbがそれぞれ1～5の整数を示し、cが0又は1を示す請求の範囲第1項に記載の一般式(1)で表される少なくとも1種のジアセタールと、(b)少なくとも1種の有機酸を必須成分とするバインダーとからなり、上記バインダーがジアセタール中に均一に分散している組成物であって、その粒子直径の平均値が3～500μmであることを特徴とする粉末状ジアセタール組成物。

10

44. バインダーが、酒石酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸、パントテン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、マンデル酸、コール酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、リシノール酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、プロトカテク酸、クマル酸及び没食子酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第43項に記載の組成物。

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03046

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>6</sup> C07D493/04, C08L23/00, C08K5/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C07D493/04, C08L23/00-23/36, C08K5/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 08-245843, A (E.C. Chemical Ind. Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24. 09. 96), Claims ; Par. No. [0018] (Family: none)	1-44
A	JP, 08-27323, A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30. 01. 96), Claims (Family: none)	1-44
A	JP, 04-82890, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 16 March, 1992 (16. 03. 92), Claims ; page 4, lower left column (Family: none)	1-44
A	JP, 03-68579, A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 25 March, 1991 (25. 03. 91), Claims (Family: none)	1-44
A	JP, 64-413, B (E.C. Chemical Ind. Co., Ltd.), 6 January, 1989 (06. 01. 89), Claims & EP, 44693, A2 & US, 4388119, A	1-44

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 September, 1998 (18. 09. 98)Date of mailing of the international search report  
6 October, 1998 (06. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int Cl° C07D 493/04, C08L 23/00, C08K 5/15

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int Cl° C07D 493/04, C08L 23/00-23/36, C08K 5/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 08-245843, A (イーシー化学株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96) 特許請求の範囲、段落【0018】 (ファミリーなし)	1-44
A	J P, 08-27323, A (新日本理化株式会社) 30. 1月. 1996 (30. 01. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-44
A	J P, 04-82890, A (旭電化工業株式会社) 16. 3月. 1992 (16. 03. 92) 特許請求の範囲、第4頁左下欄 (ファミリーなし)	1-44

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 98

国際調査報告の発送日

06.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松井 佳章

印

4 J

7446

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 03-68579, A (新日本理化株式会社) 25. 3月. 1991 (25. 03. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-44
A	J P, 64-413, B (イーシー化学工業株式会社) 6. 1月. 1989 (06. 01. 89) 特許請求の範囲&E P, 44693, A2&US, 438811 9, A	1-44